

Univerzita Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem
Přírodovědecká fakulta

Organická chemie

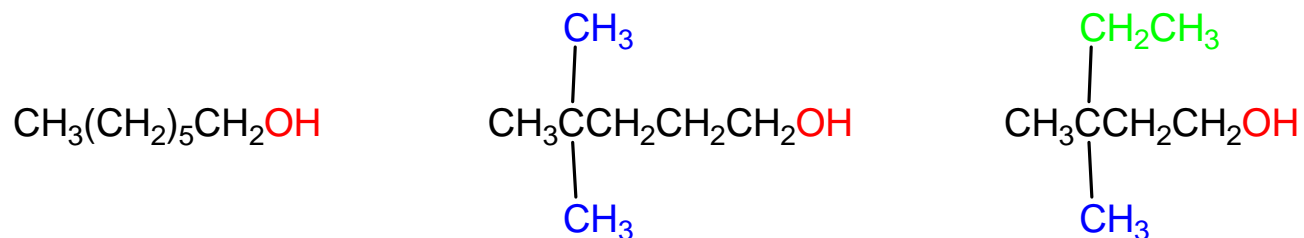


Doc. Čermák

2014

Spektroskopie

Spektroskopie nukleární magnetické rezonance a její použití k určení struktury



Spektroskopie je instrumentální technika k určení struktury molekul, obvykle založená na rozdílech v absorpci elektromagnetického záření těchto molekul.

V organické chemii se nejčastěji používají:

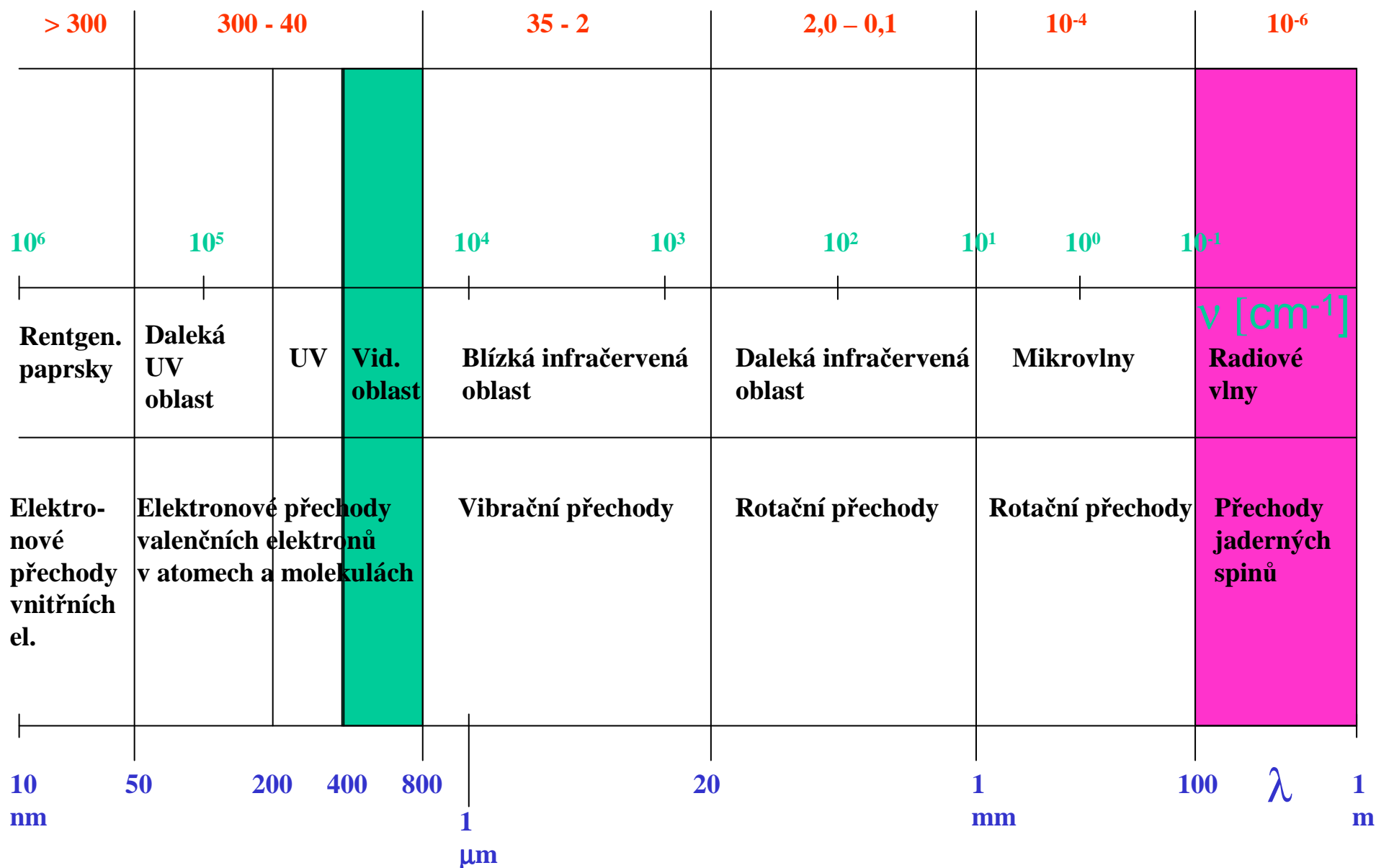
1. Spektroskopie nukleární magnetické rezonance (NMR)
2. Infračervená spektroskopie (IR, někdy IČ)
3. Ultrafialová spektroskopie (UV)

a dvě metody založené na jiných principech

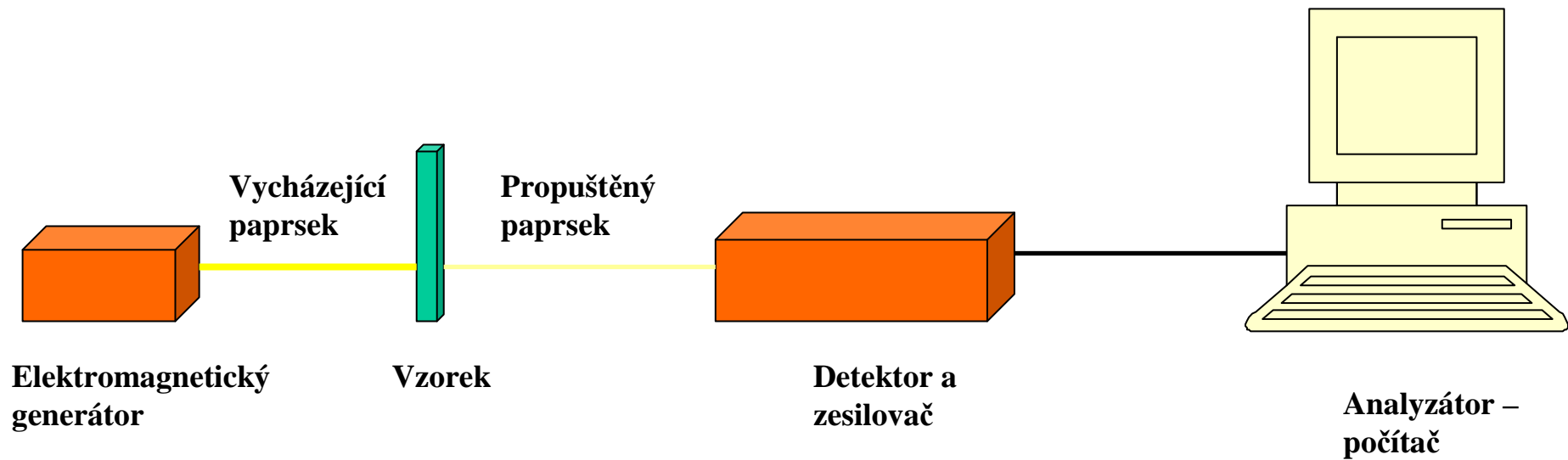
4. Hmotnostní spektrometrie (MS)
5. Rentgenová difrakce (X-ray)

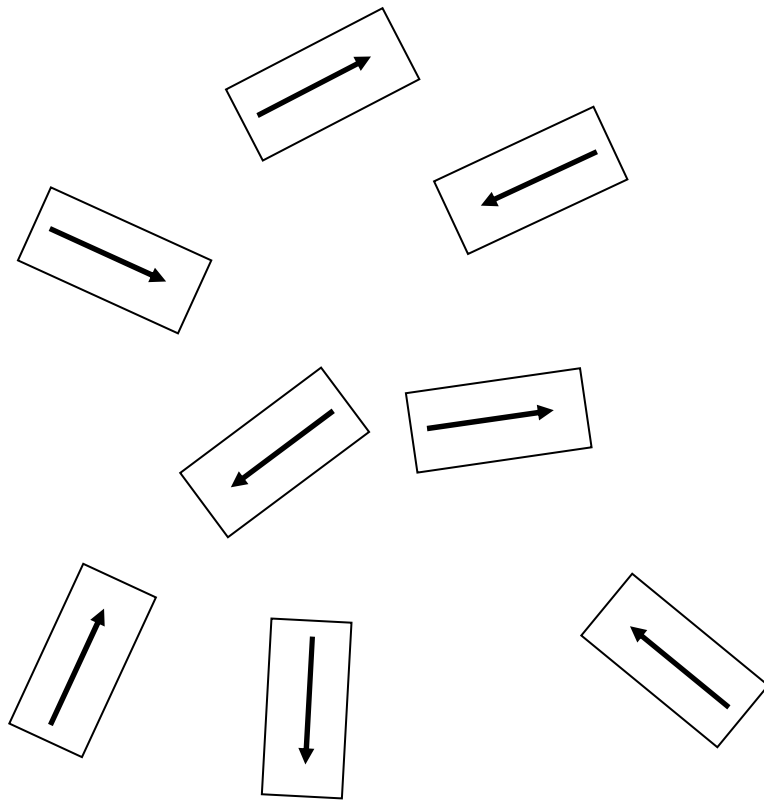
Spektrum elektromagnetického záření

ΔE [kcal/mol]

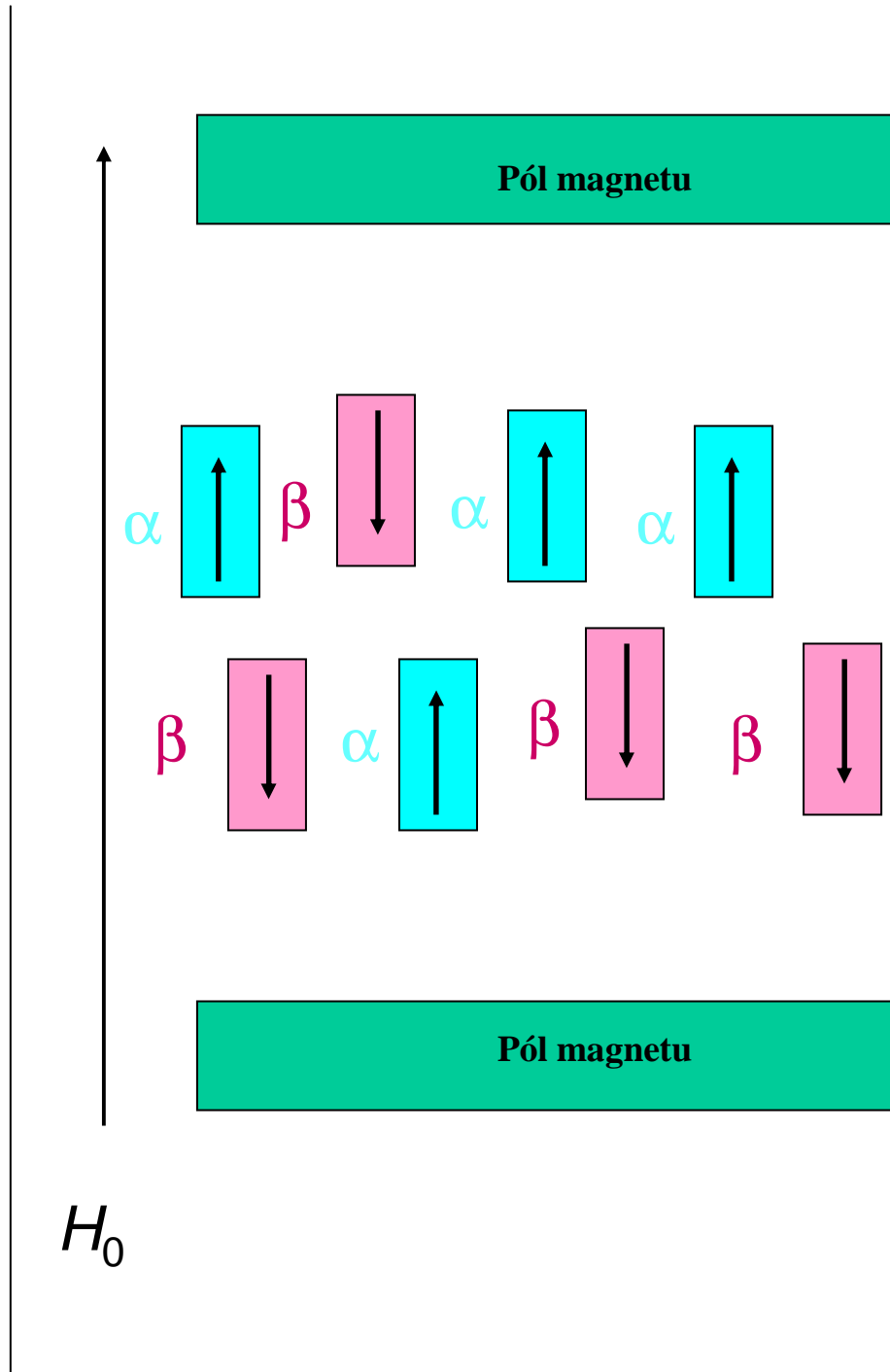


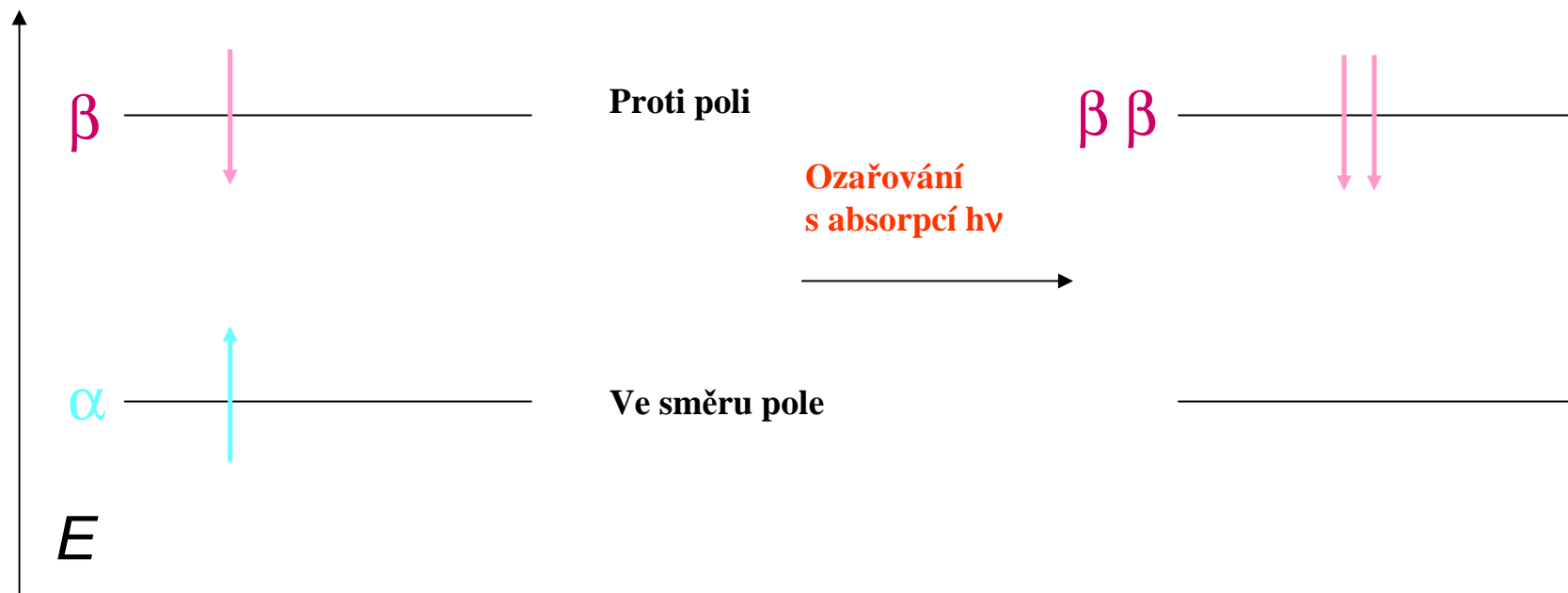
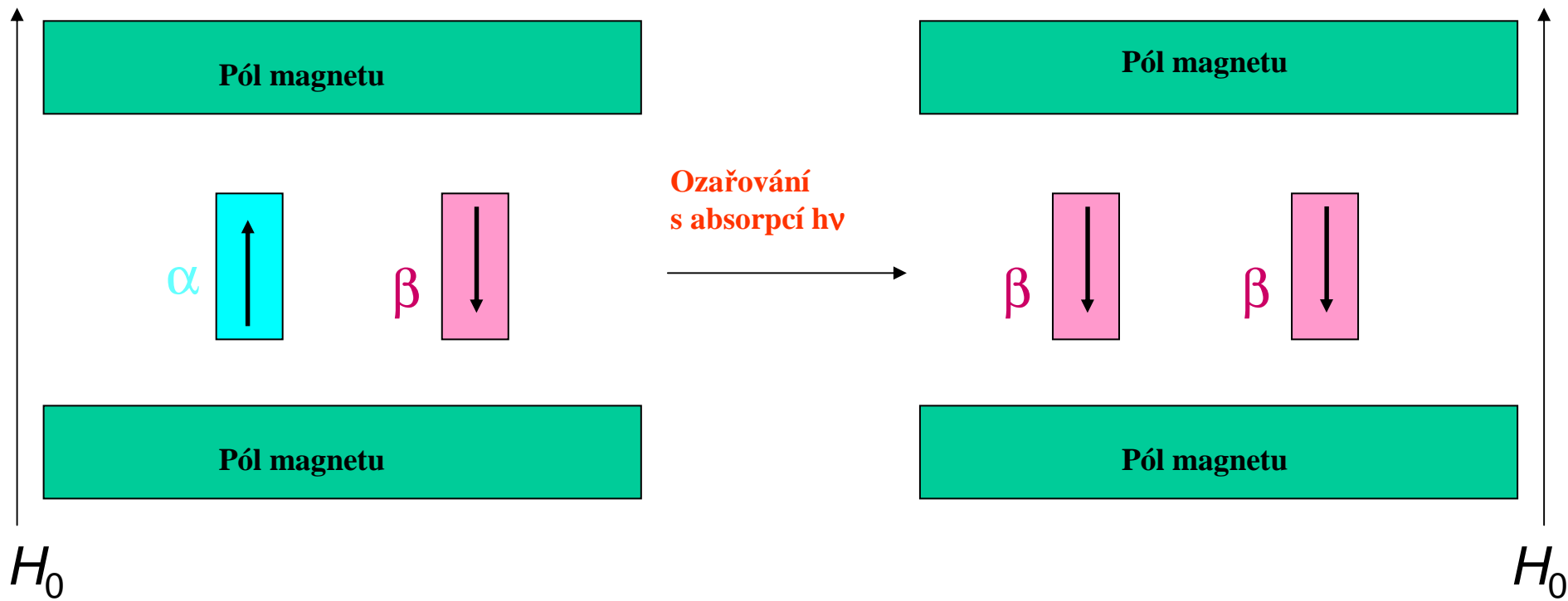
Obecné schema spektrometru





Vektory jaderných spinů

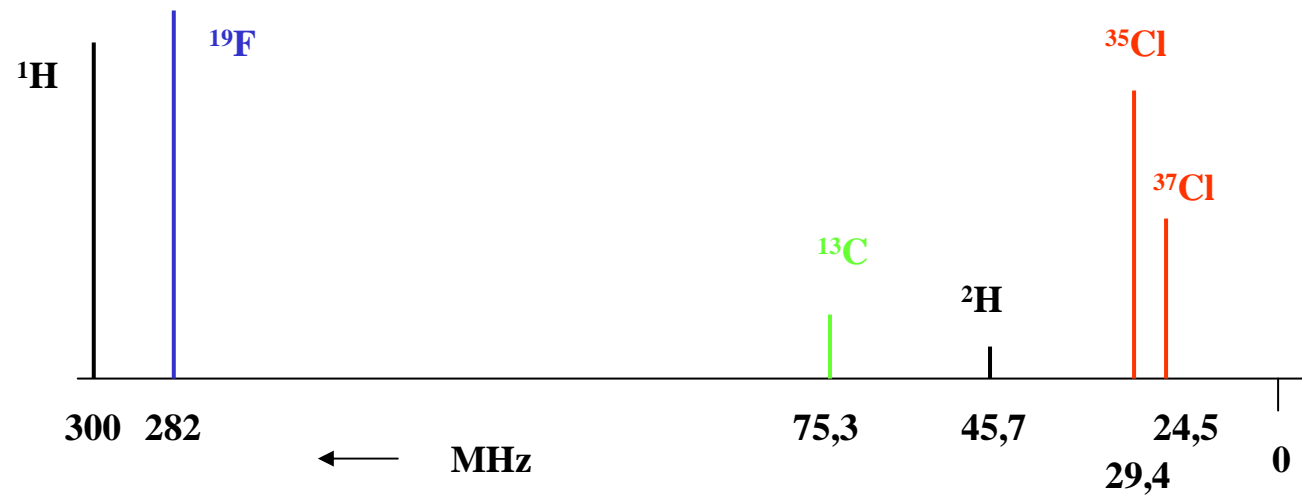
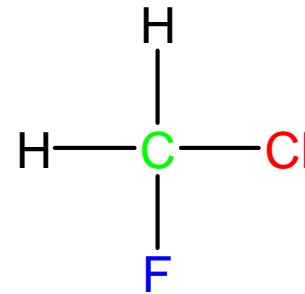




NMR aktivita a přirozené zastoupení několika vybraných jader

Jádro	NMR aktivita	Přirozené zastoupení [%]	Jádro	NMR aktivita	Přirozené zastoupení [%]
^1H	aktivní	99,985	^{16}O	neaktivní	99,759
^2H (D)	aktivní	0,015	^{17}O	aktivní	0,037
^3H (T)	aktivní	0	^{18}O	neaktivní	0,204
^{12}C	neaktivní	98,89	^{19}F	aktivní	100
^{13}C	aktivní	1,11	^{31}P	aktivní	100
^{14}N	aktivní	99,63	^{35}Cl	aktivní	75,53
^{15}N	aktivní	0,37	^{37}Cl	aktivní	24,47

Hypotetické
NMR spektrum
fluorchlormethanu
v poli 70 500 G



Vysokorozlišovací NMR spektroskopie

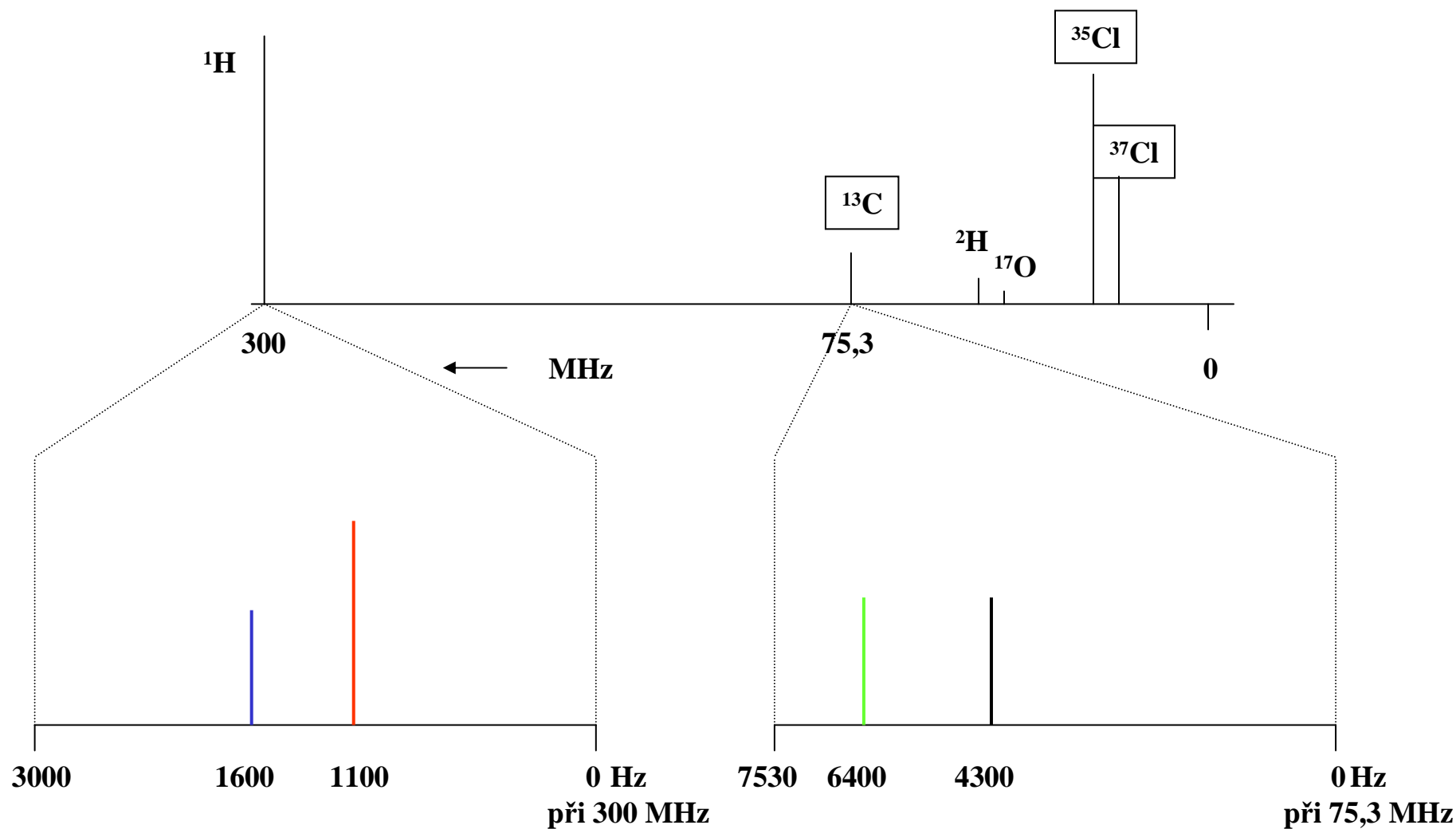
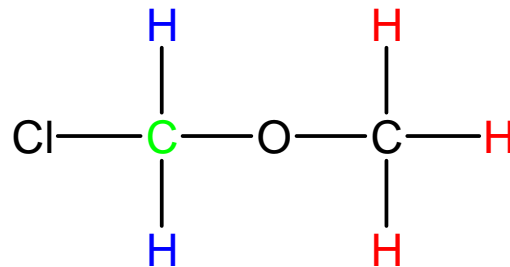
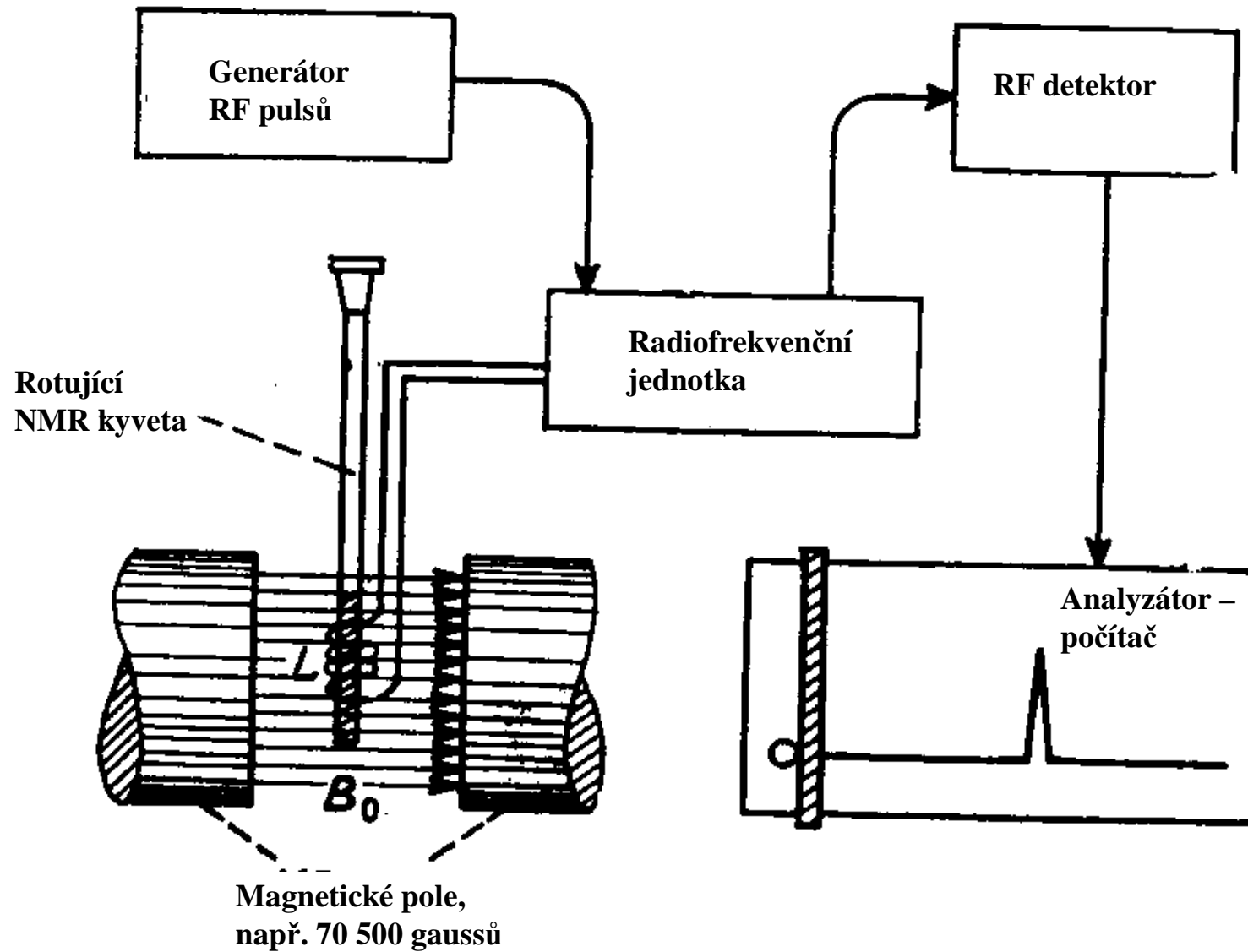
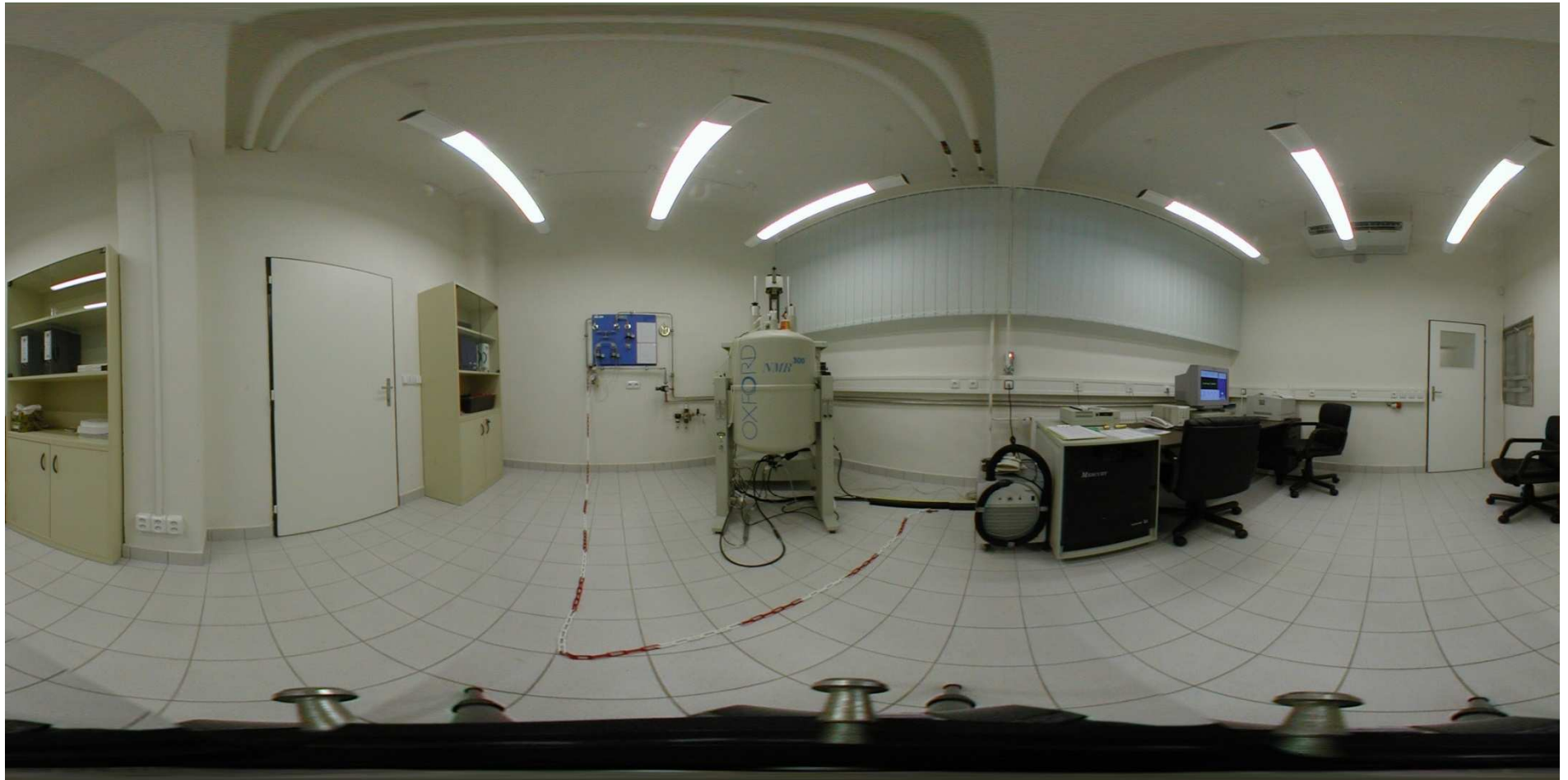
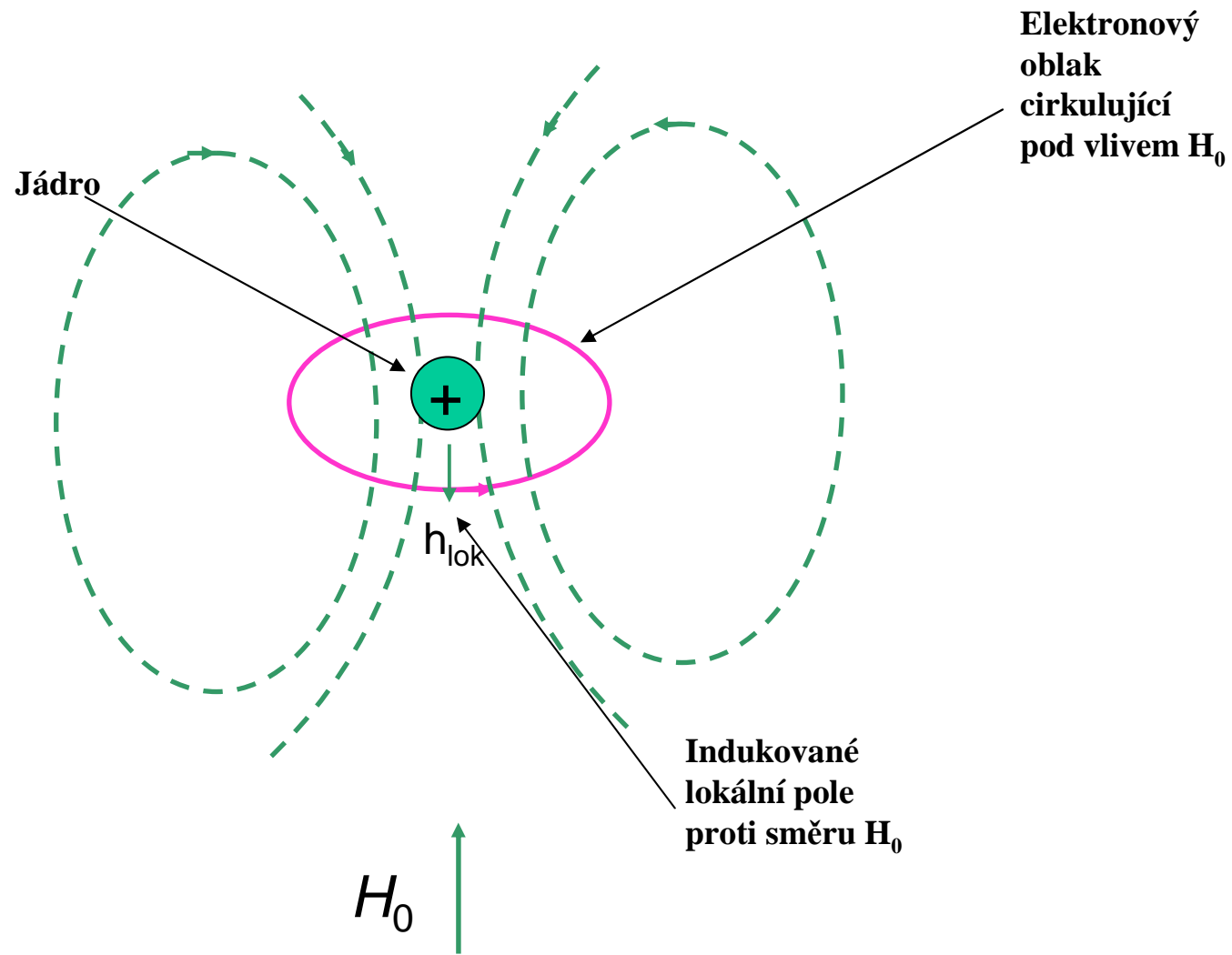


Schéma NMR spektrometru





Poloha NMR signálu, označovaná jako chemický posun (proč, to vyplyne z dalšího) závisí na elektronové hustotě kolem jádra a ta zase na strukturním okolí pozorovaného jádra. NMR chemické posuny jsou tedy důležitým klíčem k určení molekulární struktury.

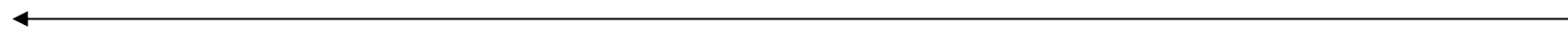
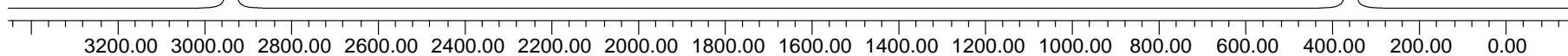


H⁺

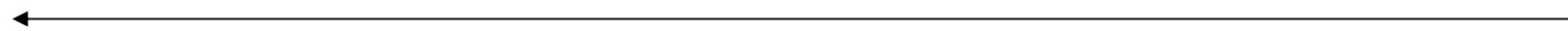
-CH₃

Odstíněný signál
(nízké pole)

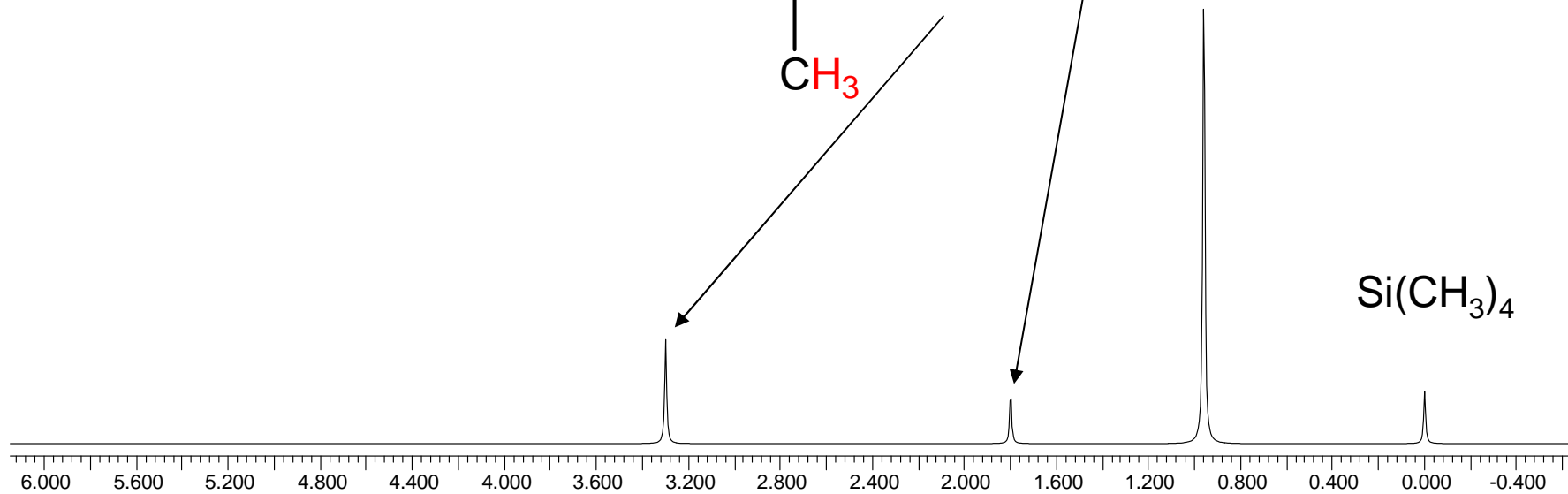
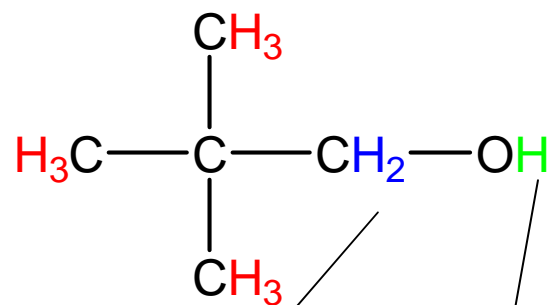
Stíněný signál
(vysoké pole)



Frekvence



ppm

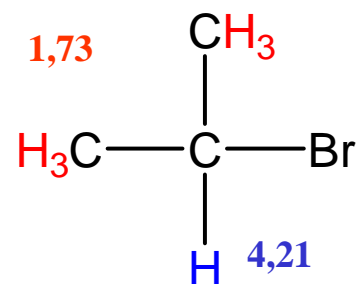
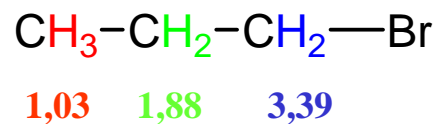
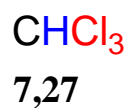
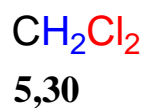
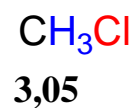


Chemický
posun [ppm] :

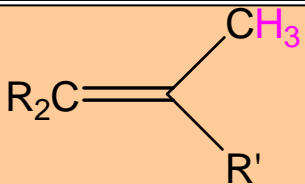
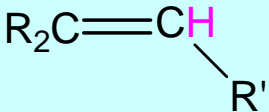
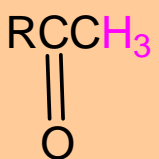
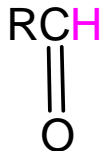
$$\delta = \frac{\text{Vzdálenost píku od signálu standardu [Hz]}}{\text{Frekvence spektrometru pro příslušné jádro [MHz]}}$$

Funkční skupiny způsobují charakteristické chemické posuny
Elektronegativní atomy odstiňují:

CH ₃ X	Elektronegativita X	δ ¹ H CH ₃ skupiny [ppm]
CH ₃ F	4,0	4,26
CH ₃ OH	3,4	3,40
CH ₃ Cl	3,2	3,05
CH ₃ Br	3,0	2,68
CH ₃ I	2,7	2,16
CH ₃ H	2,2	0,23



Typické posuny ^1H v organických molekulách

Typ vodíku	δ [ppm]	Typ vodíku	δ [ppm]
RCH_3	0,8 – 1,0	$\text{RCH}_2\text{OR}'$	3,3 – 3,9
$\text{RCH}_2\text{R}'$	1,2 – 1,4	RCH_2OH	3,3 – 4,0
R_3CH	1,4 – 1,7	$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	4,6 – 5,0
	1,6 – 1,9		5,2 – 5,7
ArCH_2R	2,2 – 2,5	ArH	6,0 – 6,5
	2,1 – 2,6		9,5 – 9,9
$\text{RC}\equiv\text{CH}$	1,7 – 3,1	ROH	0,5 – 5,0
RCH_2Cl	3,6 – 3,8	RSH	0,5 – 5,0
RCH_2Br	3,4 – 3,6	RNH_2	0,5 – 5,0
RCH_2I	3,1 – 3,3		

 Vodíky alkanů a látek podobných alkanům

 Vodíky vedle elektronegativních atomů

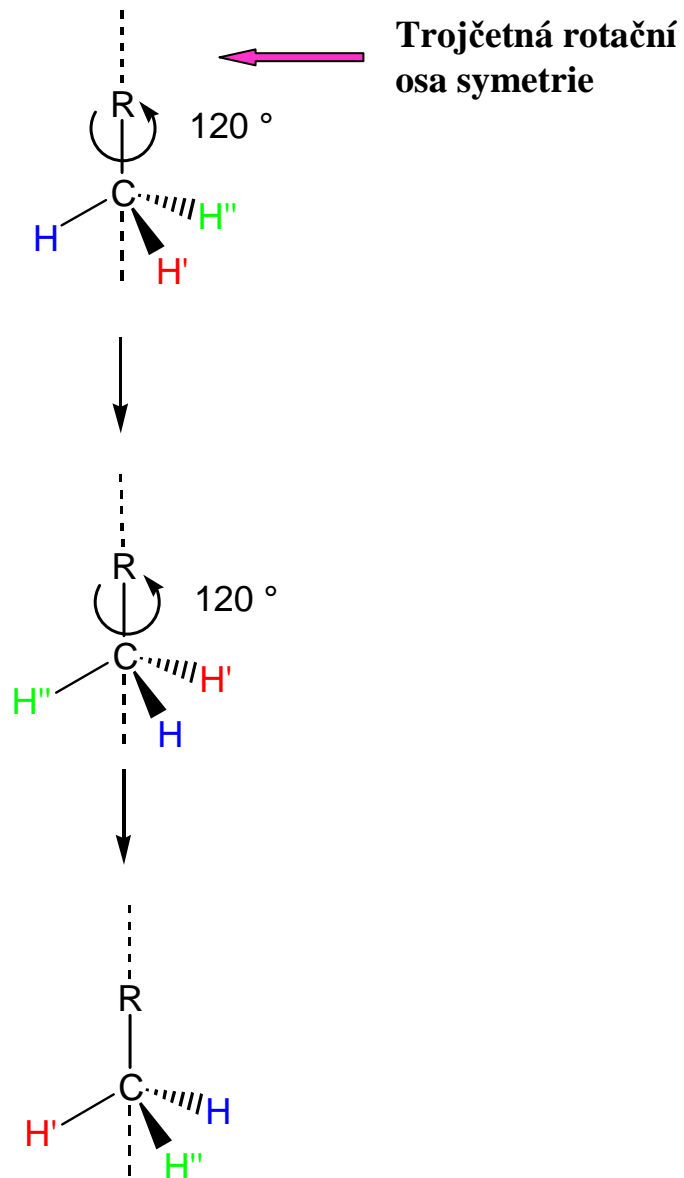
 Vodíky vedle nenasycených funkčních skupin

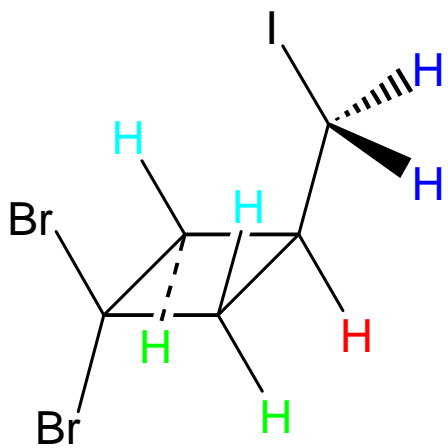
 Vodíky alkenů

 Vodíky s velmi proměnlivým posunem

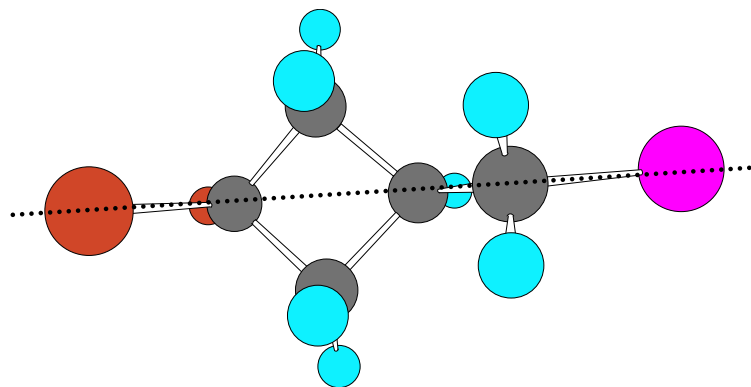
Chemicky ekvivalentní protony mají stejný chemický posun. Jak je poznáme ?

V molekulách a funkčních skupinách, které mají rovinu symetrie nebo vícečetnou rotační osu, jsou chemicky ekvivalentní protony.

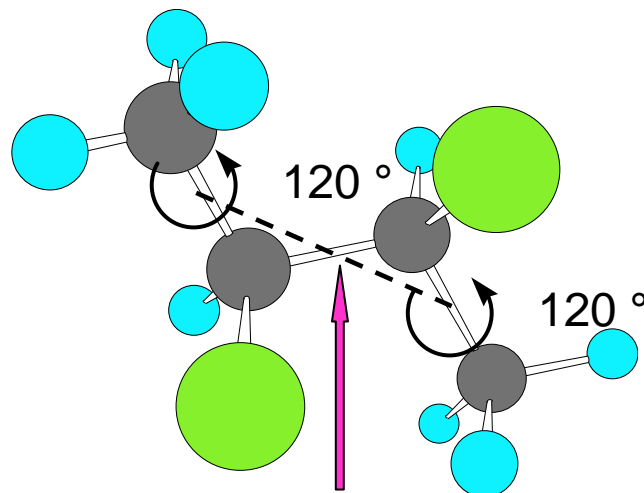
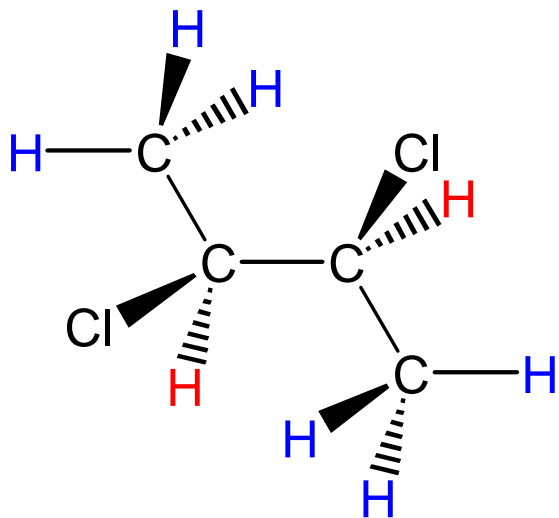




Vodíkové atomy různých barev dávají různé signály v ^1H spektru

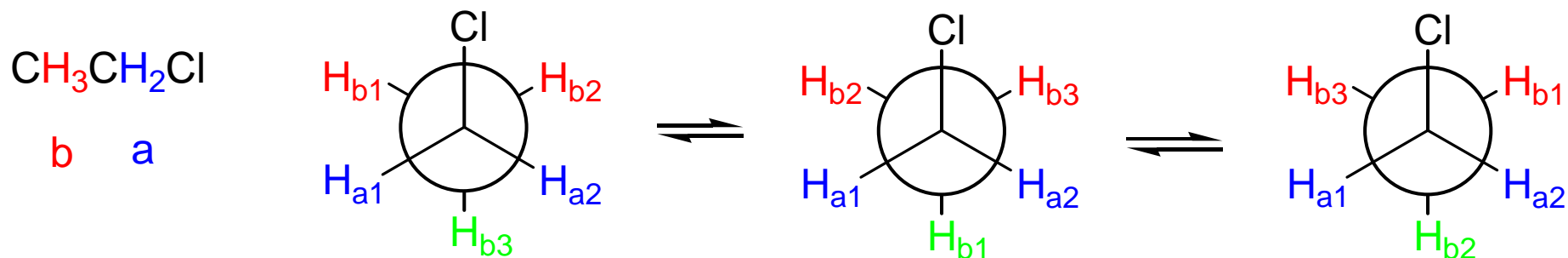


Rovina symetrie je kolmá na nákresnu

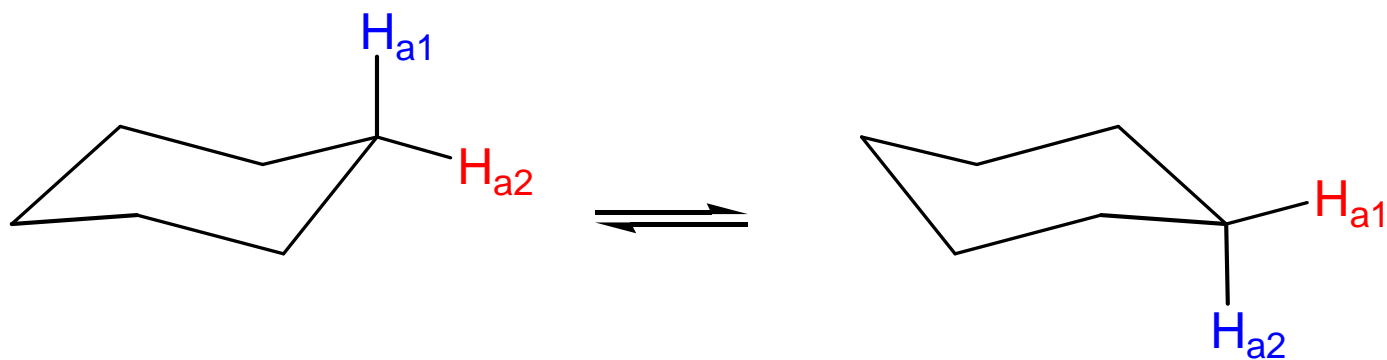


Dvojčetná rotační osa symetrie

Rychlé konformační změny rovněž vedou k ekvivalenci signálů „na NMR časové škále“

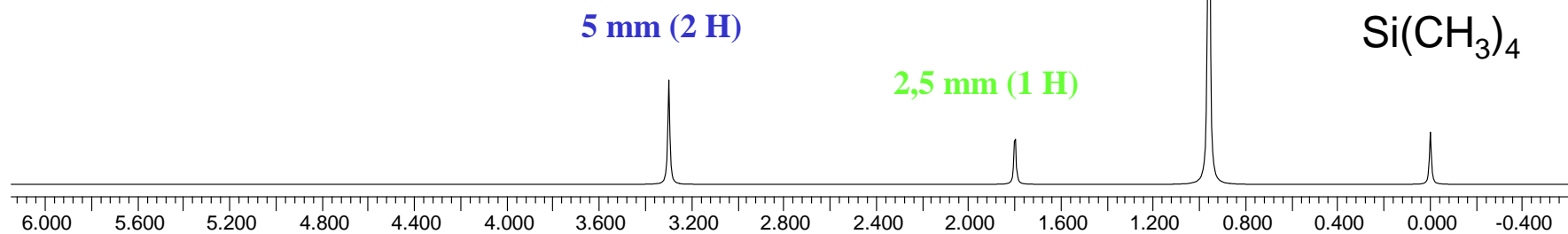
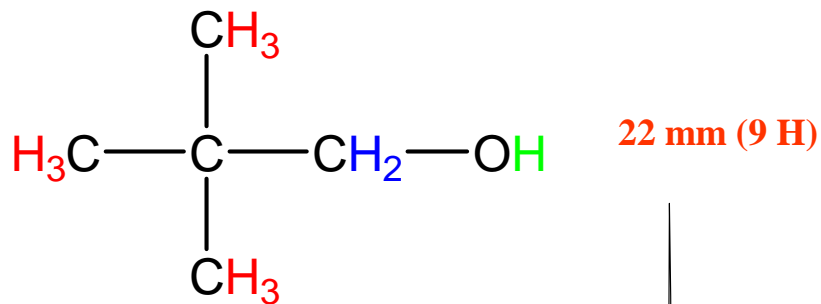


Rotace velmi rychlá, E_a = několik kcal/mol, jeden signál H_b vodíků i při $-90\text{ }^\circ\text{C}$



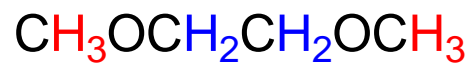
Inverze cyklohexanového kruhu pomalejší, E_a = 10,8 kcal/mol, jeden signál všech vodíků při laboratorní teplotě (δ = 1,36 ppm), ale při $-90\text{ }^\circ\text{C}$ pozorovány dva signály: šest axiálních vodíků (δ = 1,12 ppm) a šest ekvatoriálních vodíků (δ = 1,60 ppm).

Integrace intenzity signálů
ve spektru ^1H poskytuje
informaci o relativním
množství vodíkových jader

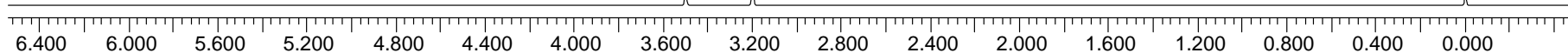


15 mm (6 H)

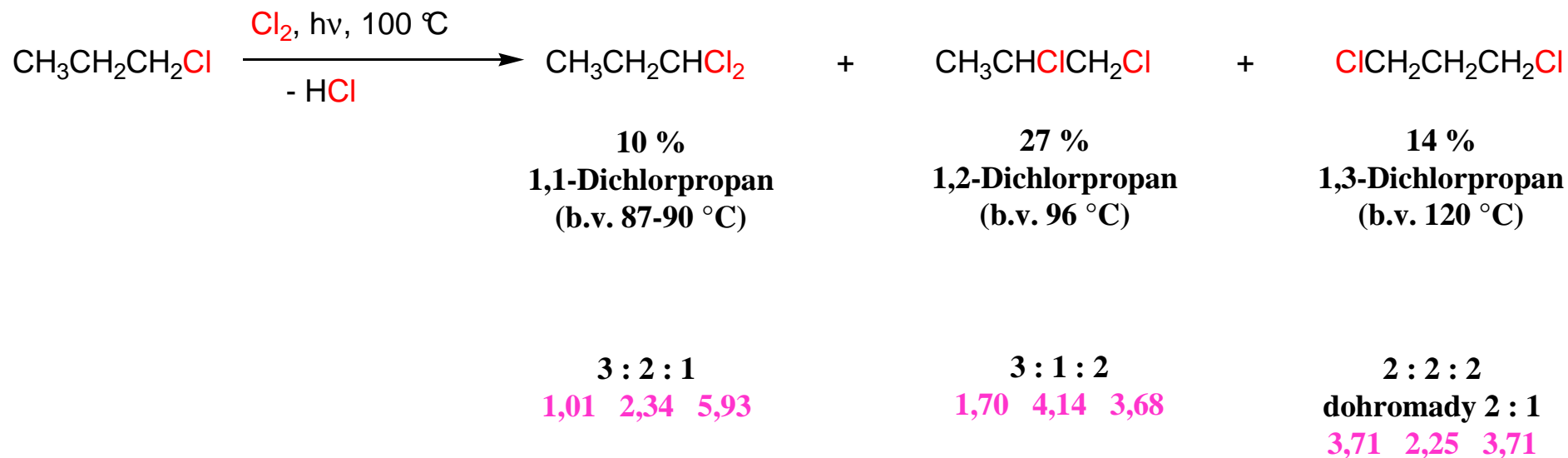
10 mm (4 H)



Si(CH₃)₄

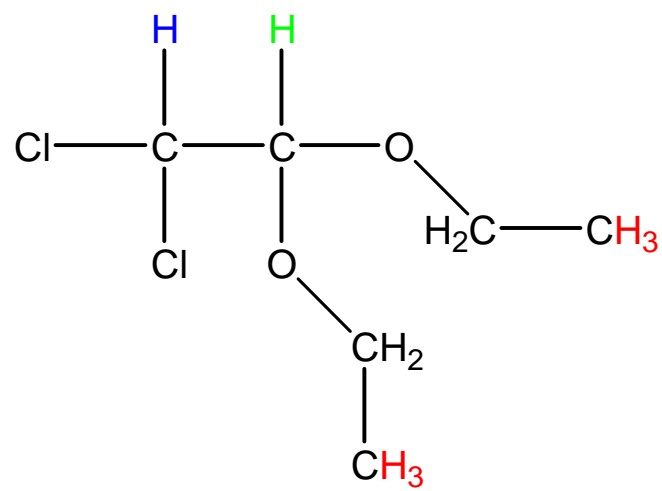
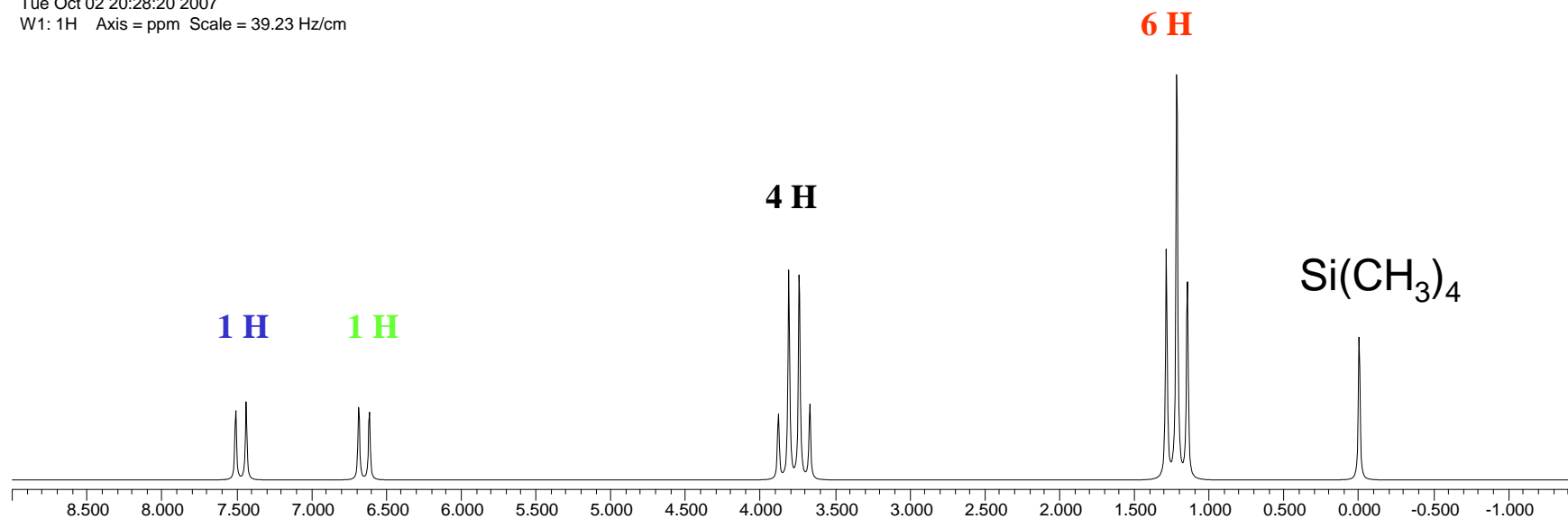


Jednoduchý příklad, kdy změření pouze ^1H spektra rozliší produkty reakce

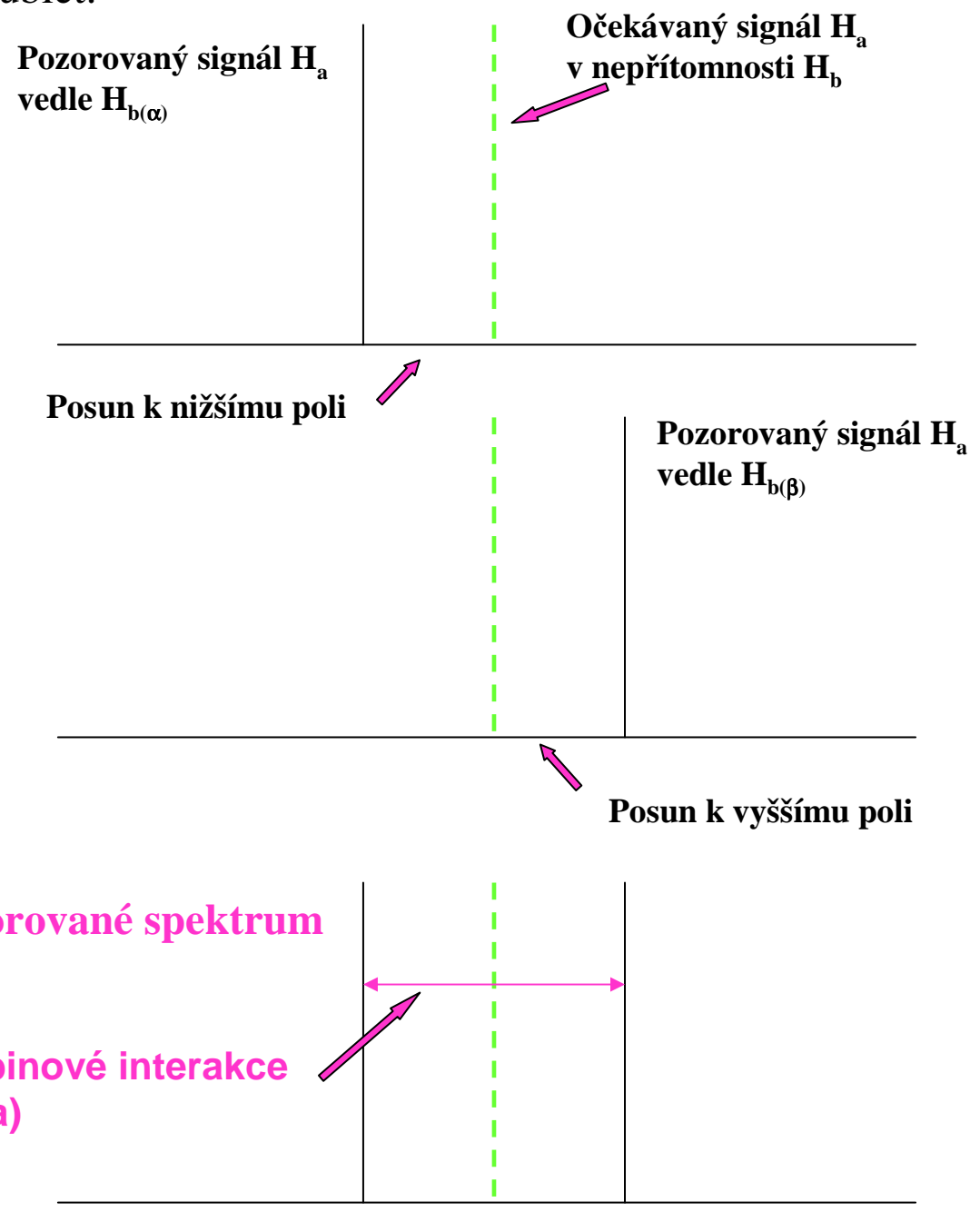
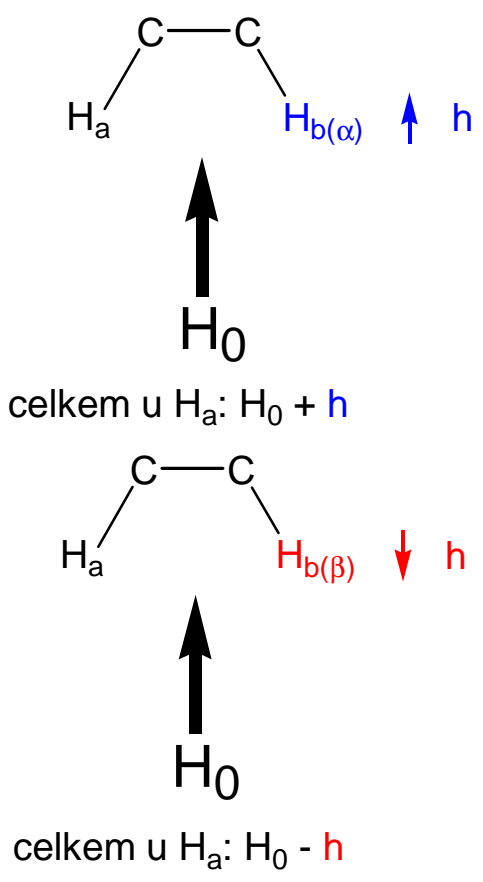


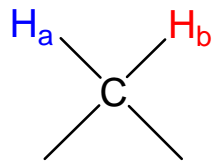
Spin-spinové štěpení: vliv sousedních neekvivalentních jader

Tue Oct 02 20:28:20 2007
W1: 1H Axis = ppm Scale = 39.23 Hz/cm

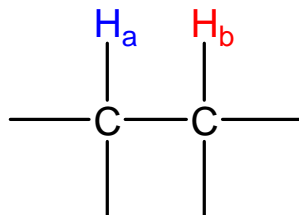


Štěpení jednoho jádra druhým na dublet:

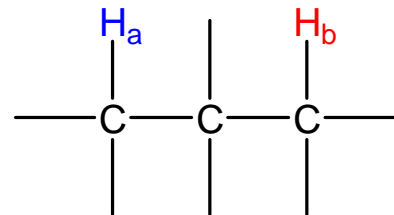




$^2J_{ab}$, geminální štěpení
(interakce, kaplink)
obvykle 0 – 18 Hz



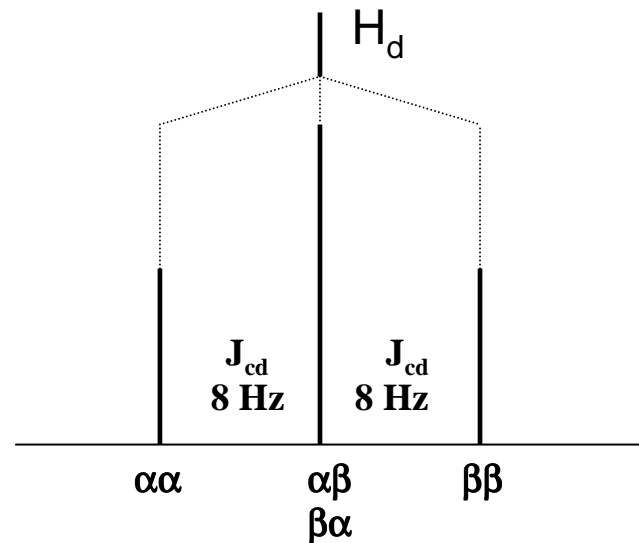
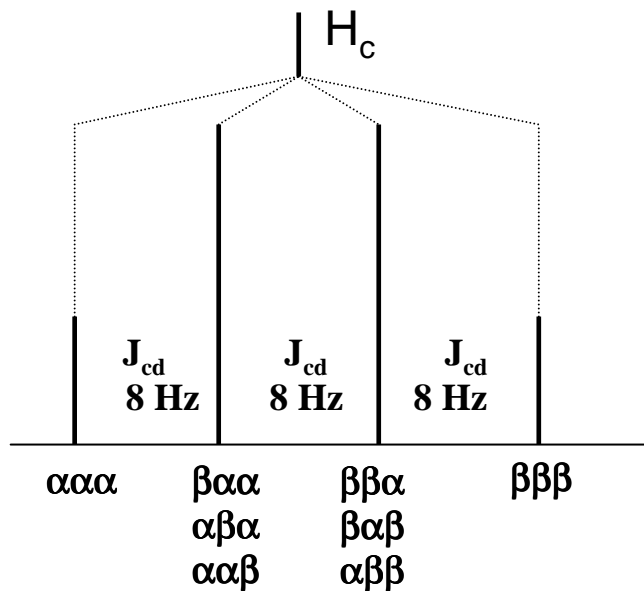
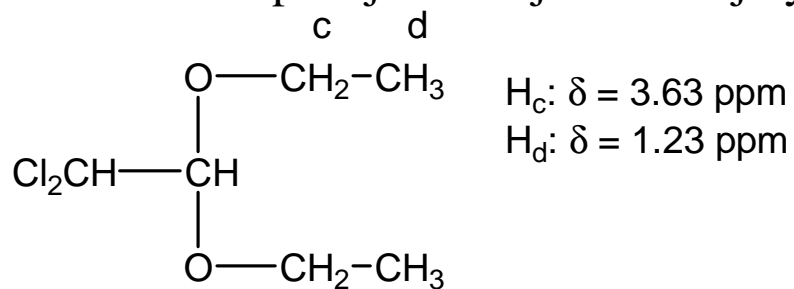
$^3J_{ab}$, vicinální štěpení
obvykle 6 – 8 Hz



$^4J_{ab}$, 1,3 štěpení
obvykle velmi malé

Pozor: Signály ekvivalentních jader nejsou navzájem štěpeny

Štěpení jednoho jádra více jinými ekvivalentními jádry je aditivní:

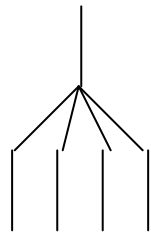


Štěpení souboru ekvivalentních jader jedním nebo více interagujícími ekvivalentními jádry, počty píků a integrální intenzity

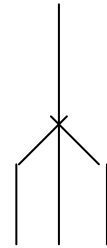
Počet interagujících ekvivalentních jader N	Počet píků N + 1	Název složeného píku (zkratka)	Integrální intenzity individuálních složek složeného píku
0	1	Singlet (s)	1
1	2	Dublet (d)	1 : 1
2	3	Triplet (t)	1 : 2 : 1
3	4	Kvartet (q)	1 : 3 : 3 : 1
4	5	Kvintet (quin)	1 : 4 : 6 : 4 : 1
5	6	Sextet (sex)	1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1
6	7	Septet (sep)	1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1



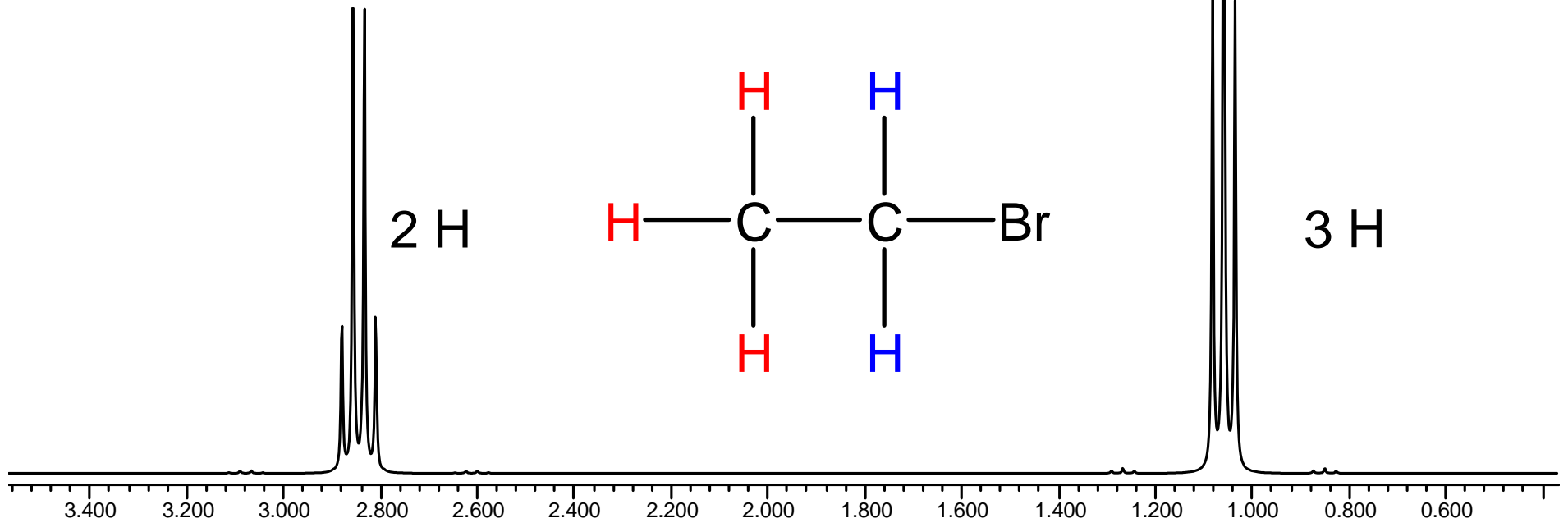
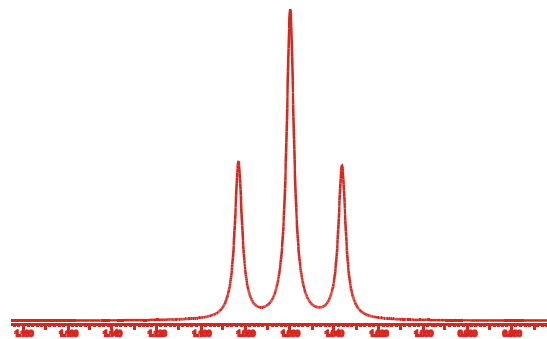
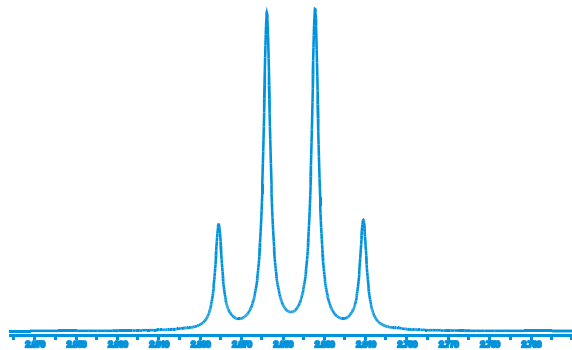
Pascalův trojúhelník



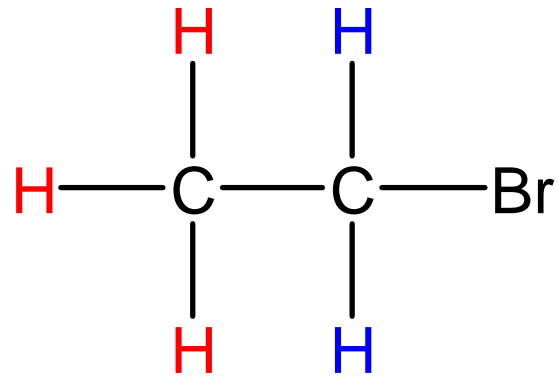
J = 7 Hz



J = 7 Hz

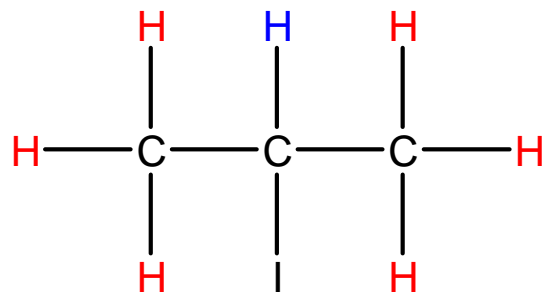


2 H



3 H

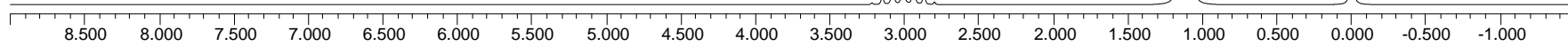
Tue Oct 02 20:35:55 2007
W1: 1H Axis = ppm Scale = 39.23 Hz/cm



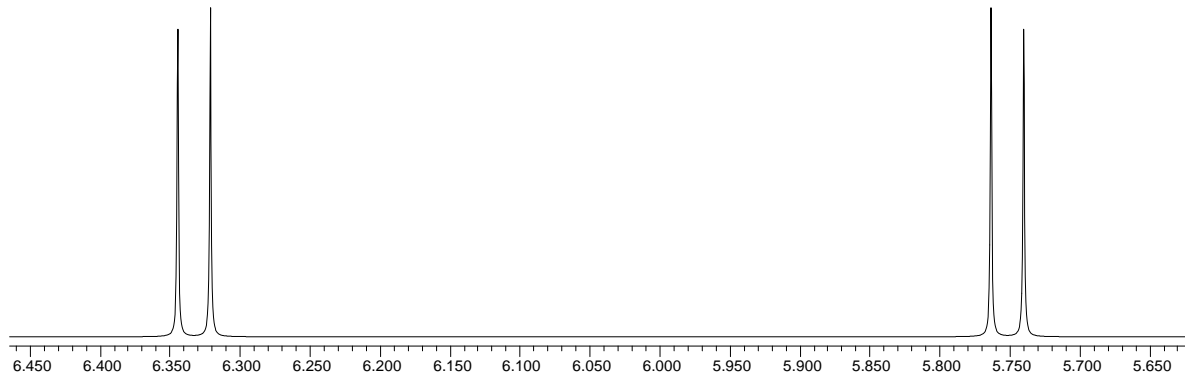
6 H, J = 7,5 Hz

1 H, J = 7,5 Hz

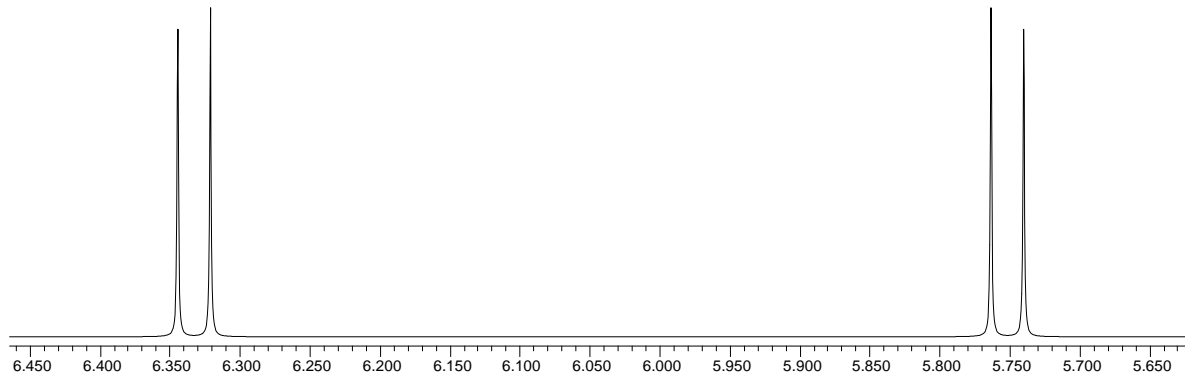
$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$



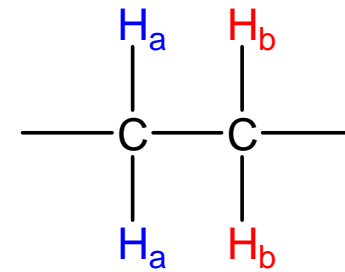
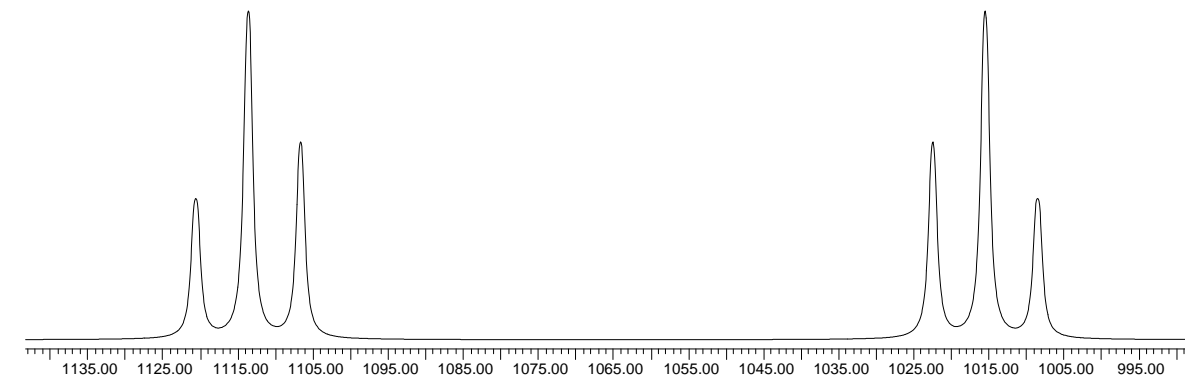
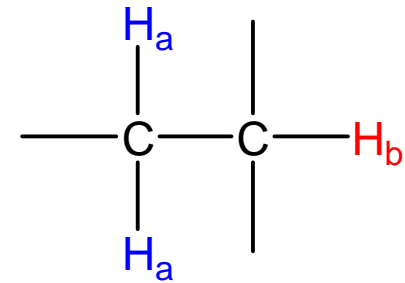
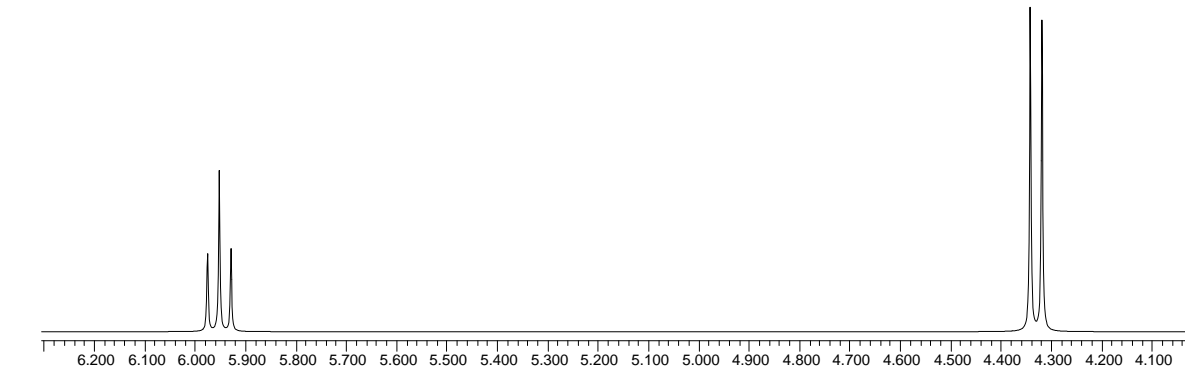
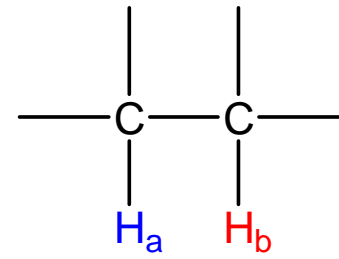
Tvar signálu H_b



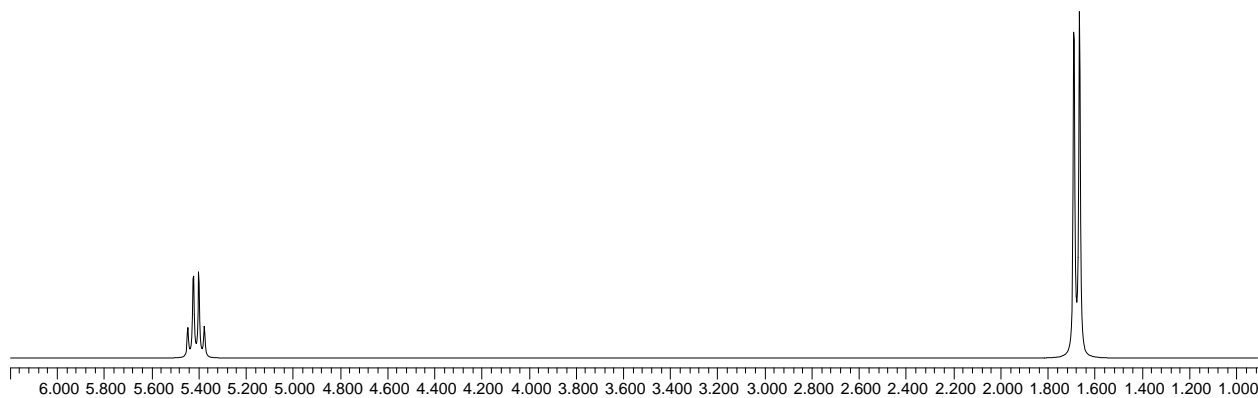
Tvar signálu H_a



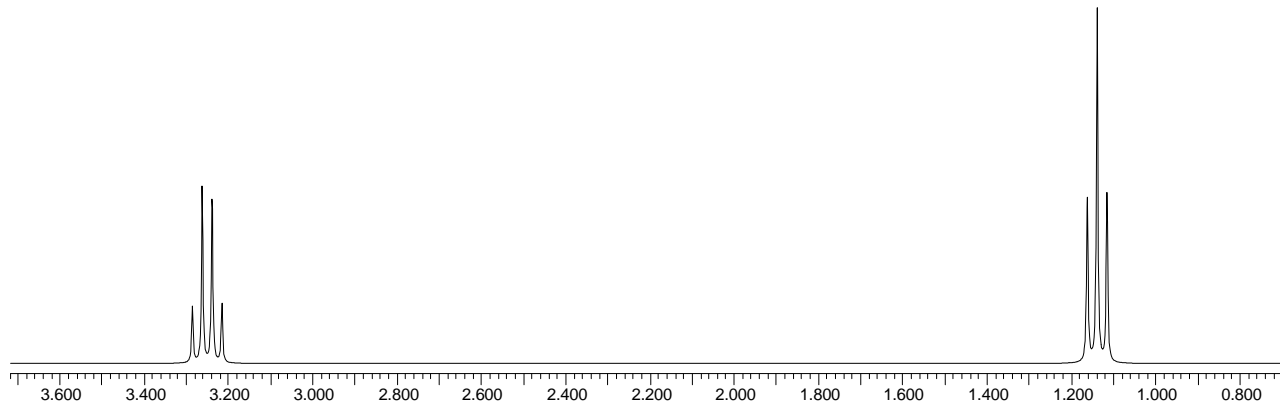
Struktura



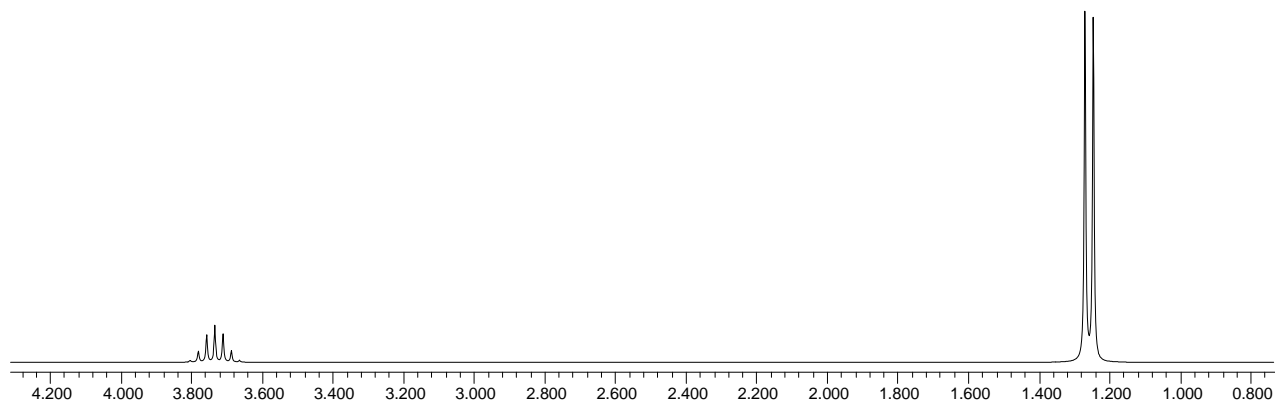
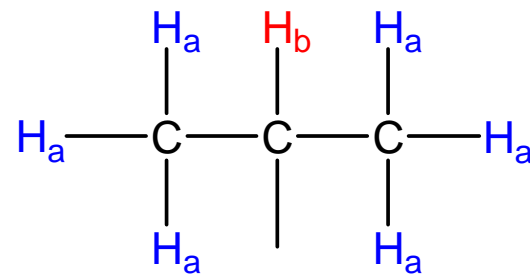
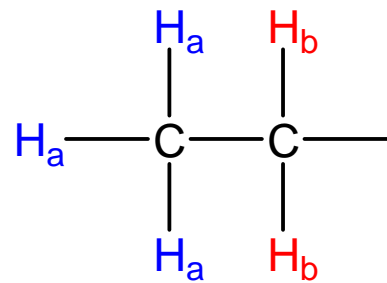
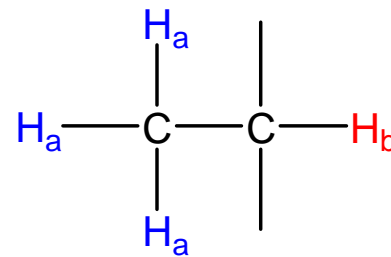
Tvar signálu H_b

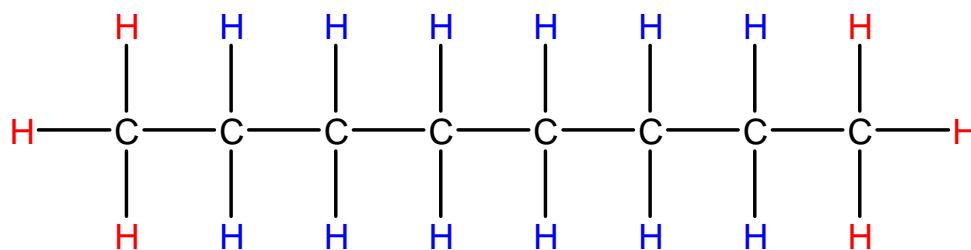


Tvar signálu H_a



Struktura

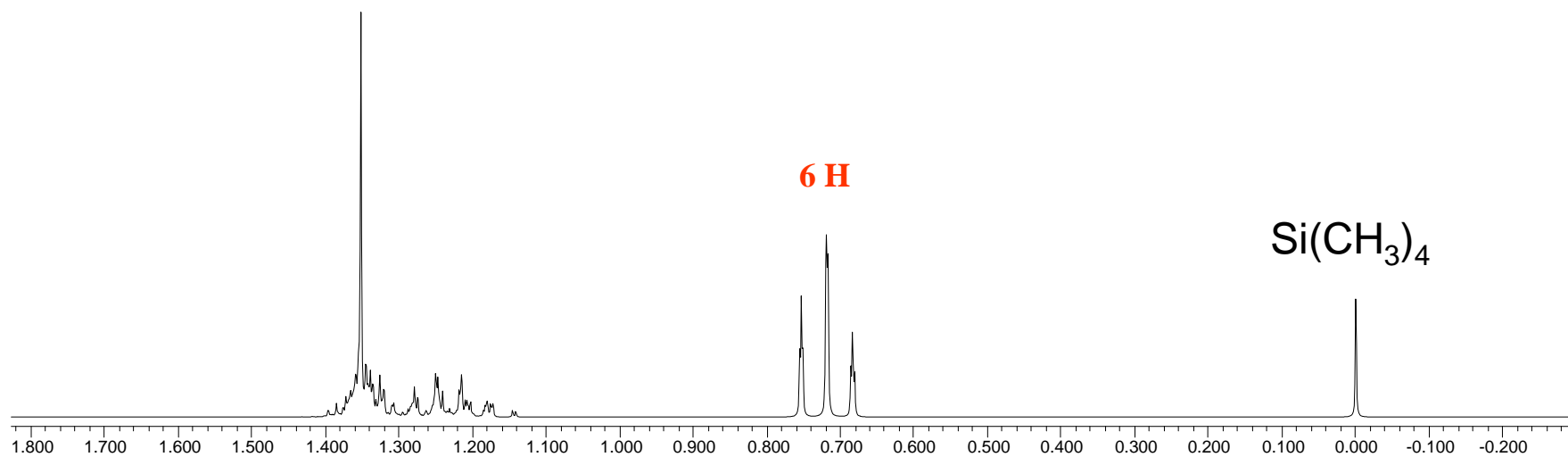




12 H

6 H

Si(CH₃)₄



Spektra prvního řádu:

$$\Delta\nu \gg J$$

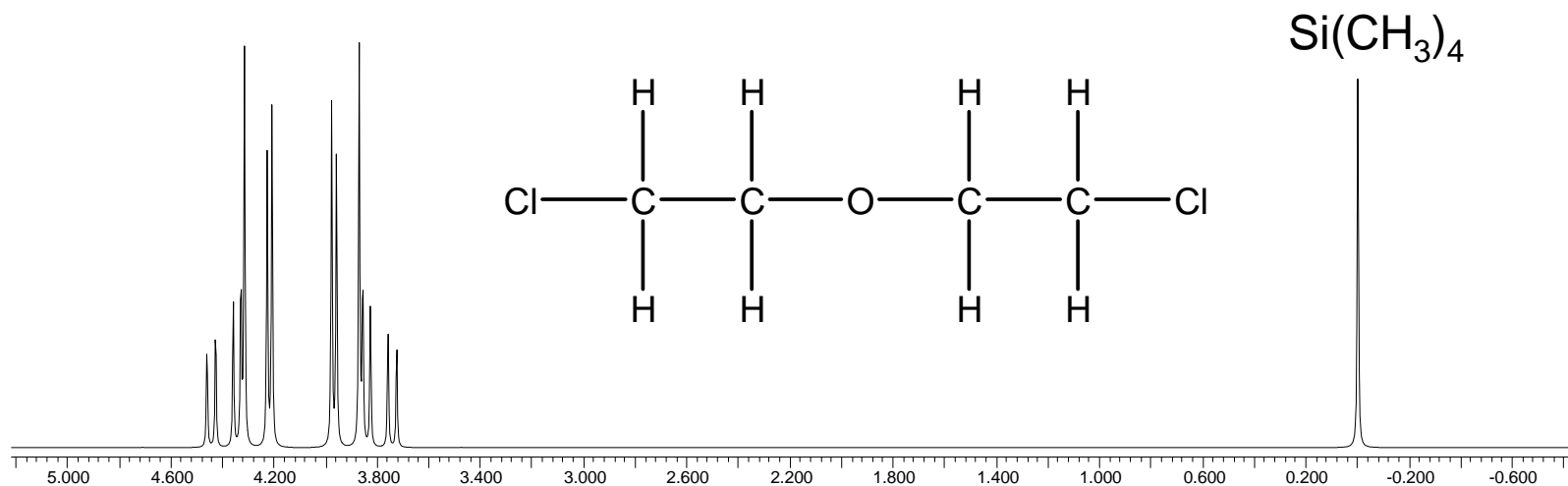
$\Delta\nu$rozdíl chemických posunů jader

J.....interakční konstanta mezi těmito jádry

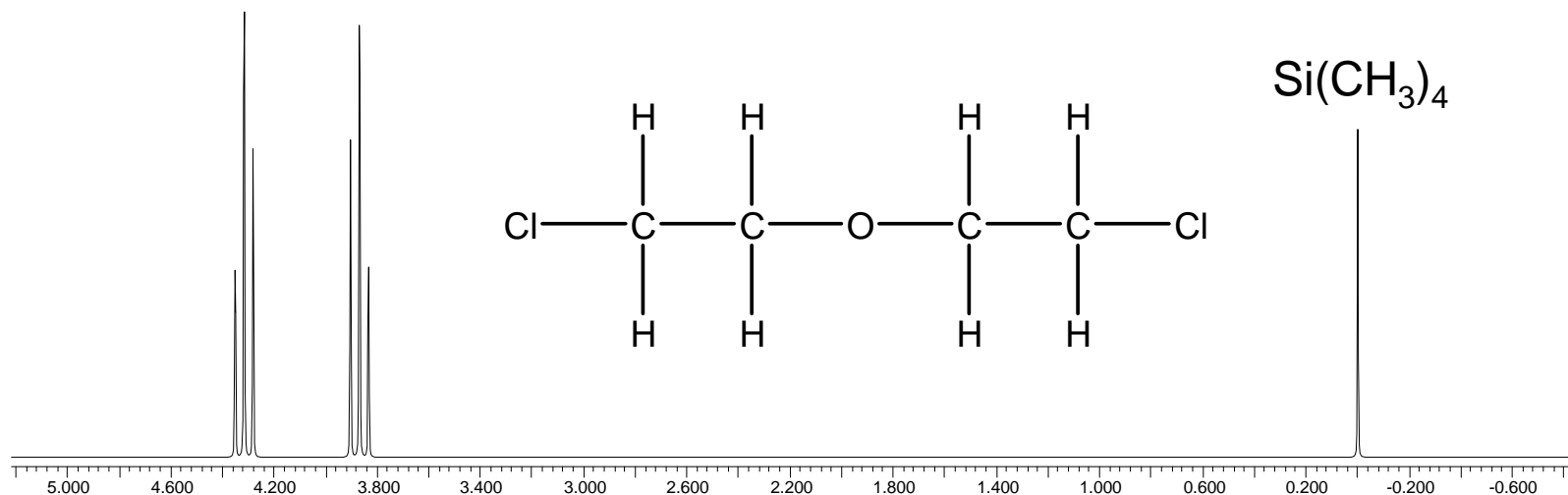
$$\Delta\nu \gg J$$

Protože rozdíl chemických posunů (vyjádřený stejně jako J v Hz) závisí na síle pole spektrometru, zatímco interakční konstanta je na poli nezávislá, je možné v některých případech převést spektra, která nejsou prvního řádu, na spektra prvního řádu.

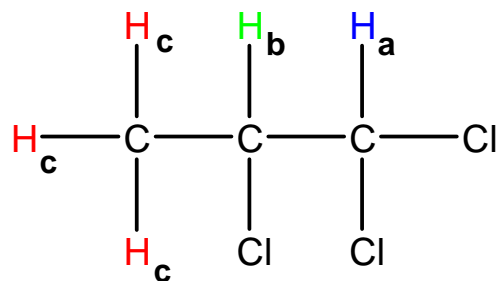
60 MHz



200 MHz



Interagují-li protony s dvěma skupinami jiných neekvivalentních jader, s každou s jinou konstantou, pak při dodržení podmínky pro spektra prvního řádu lze takováto spektra interpretovat prostým rozšířením již známých pravidel.

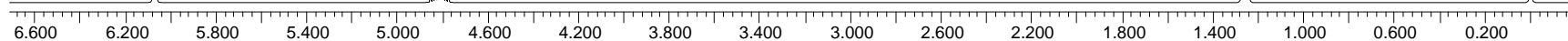


3 H, $J_{bc} = 6,8 \text{ Hz}$

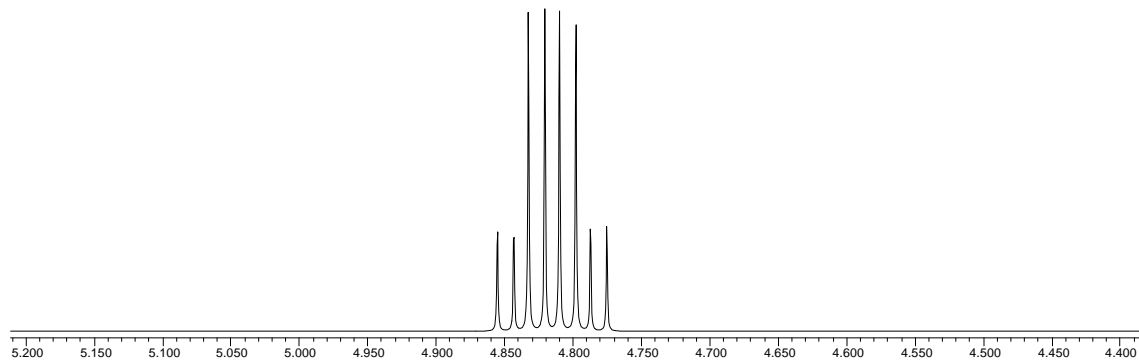
1 H, $J_{ab} = 3,6 \text{ Hz}$

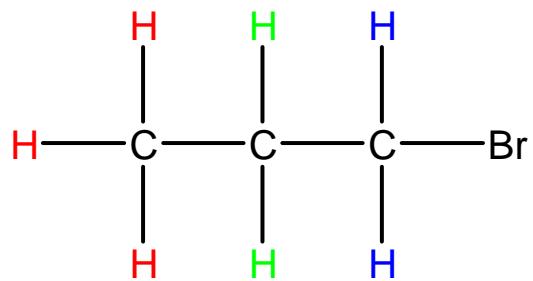
1 H, $J_{ab} = 3,6 \text{ Hz}, J_{bc} = 6,8 \text{ Hz}$

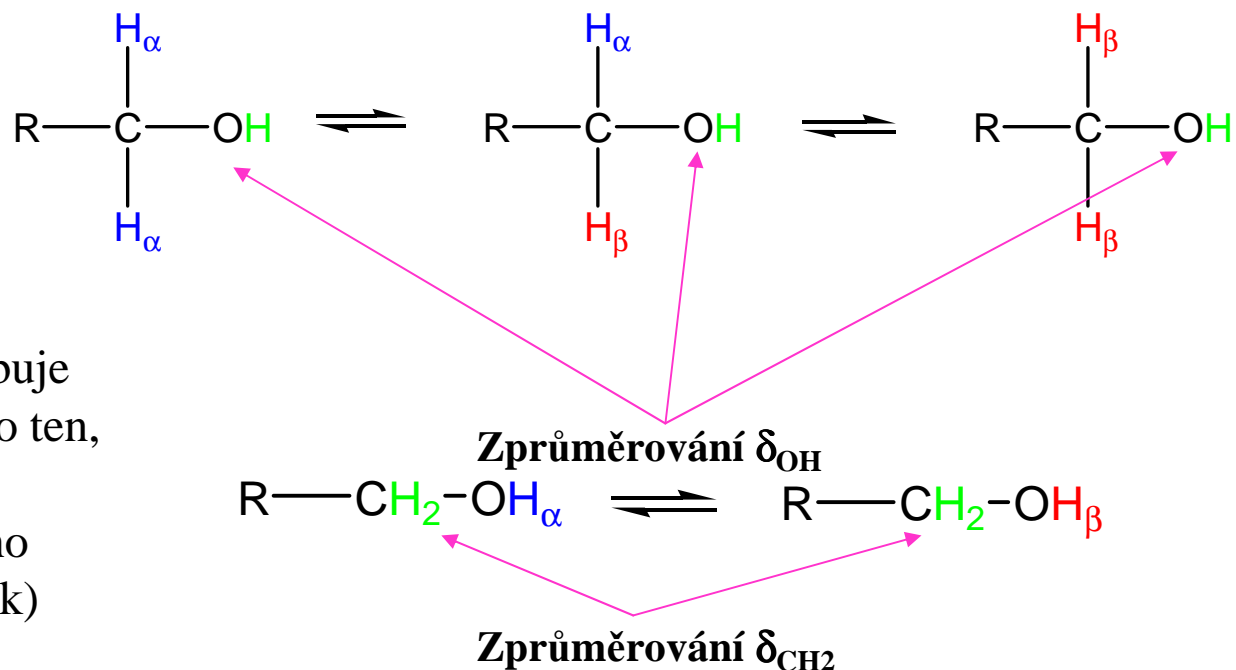
$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$



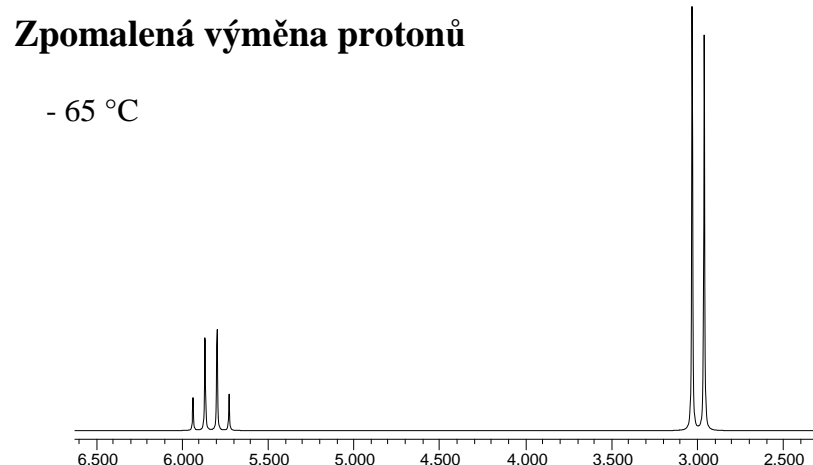
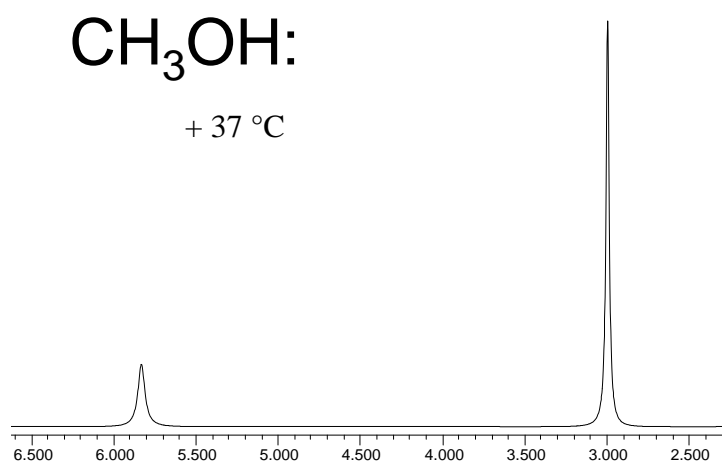
Detail







Rychlá výměna protonů způsobuje efekt zrušení štěpení stejný jako ten, který můžeme způsobit uměle ozařováním jádra zářením s jeho rezonanční frekvencí (dekaplink)



Podobně se „samy dekaplují“ jádra halogenů, u kterých se rovnováha v zastoupení obou spinových stavů obnovuje tak rychle, že sousedící jádra „nevidí“ u nich dva různé stavy.

Spektroskopie ^{13}C

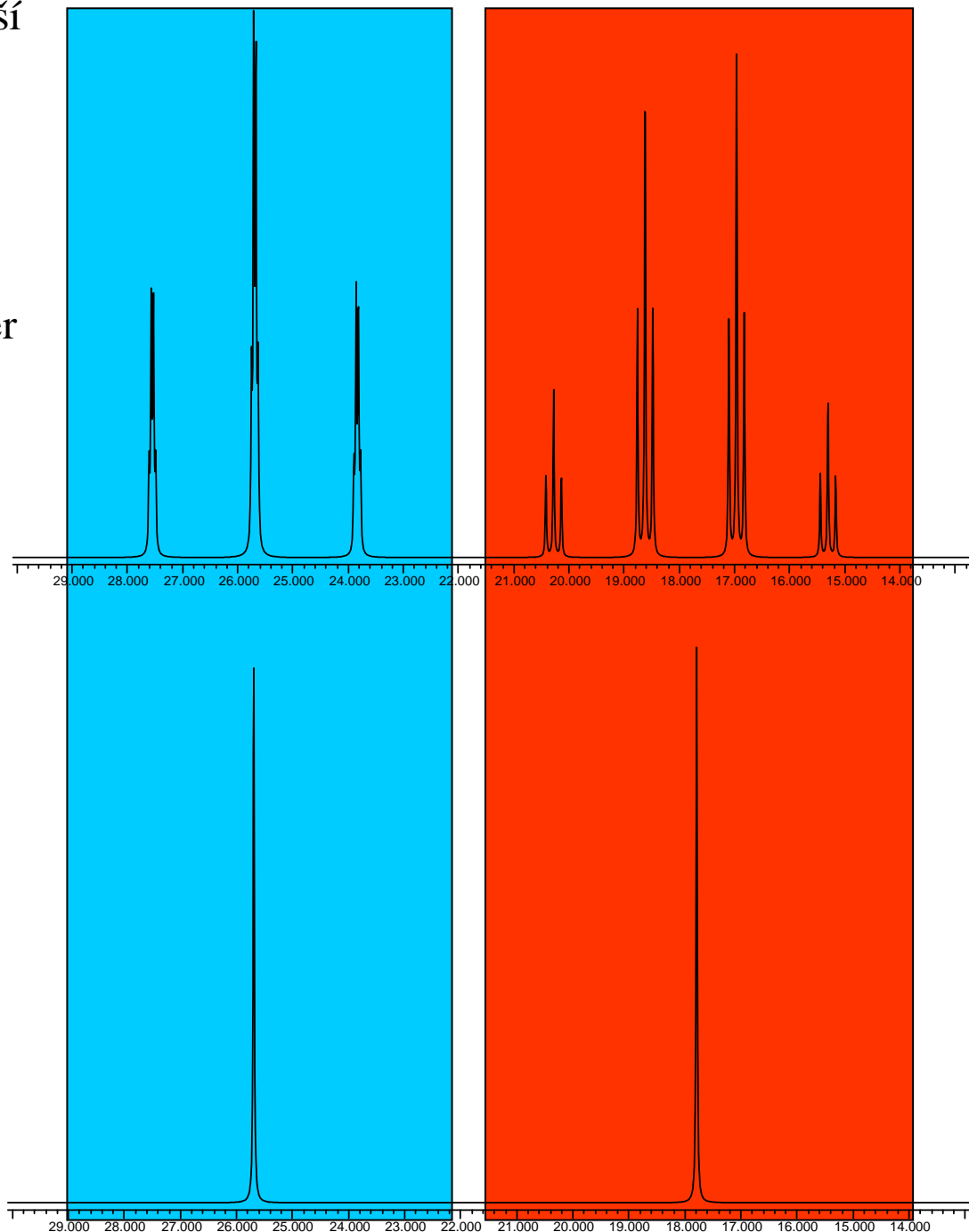
Izotop uhlíku ^{12}C naštěstí není magneticky aktivní. Izotop ^{13}C je, ale má nízké přirozené zastoupení. To na jedné straně přináší těžkosti při měření z důvodu nízké citlivosti (asi 1/6000 citlivosti ^1H , protože uhlík ^{13}C má ještě sám podstatně nižší magnetickou rezonanci) na druhé straně jsou spektra ^{13}C zbavena kaplinků ^{13}C - ^{13}C , protože pravděpodobnost nalezení této jednotky v látce je asi 1:10 000, a jsou tudíž jednodušší. Rozsah chemických posuvů uhlíku ^{13}C je podstatně větší než u ^1H (asi 200 ppm proti 10 ppm).

^{13}C NMR spektra se podstatně zjednoduší (a citlivost vylepší) použitím techniky širokopásmového dekaplinku, kdy se současně s měřením spektra ^{13}C ozařuje celý rozsah posunů ^1H , takže se nasatí přechody mezi oběma spiny ^1H a jádra ^{13}C „nevidí“ odlišná jádra ^1H a ze spekter zmizí kaplink $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$

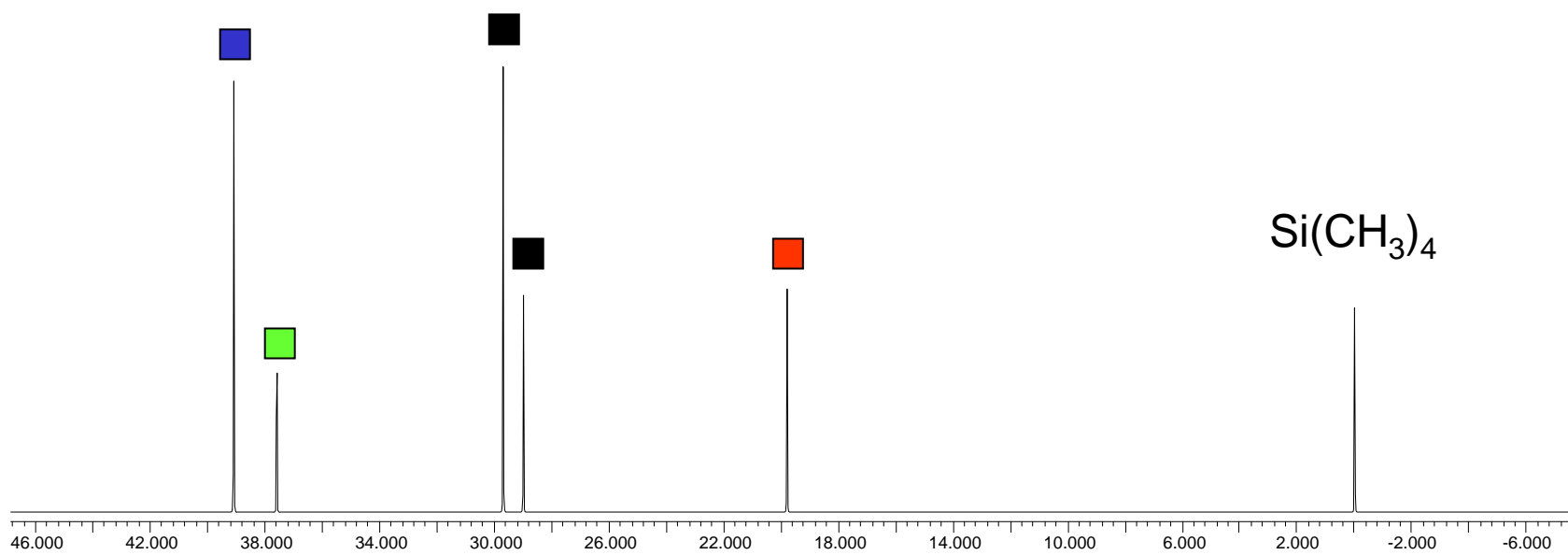
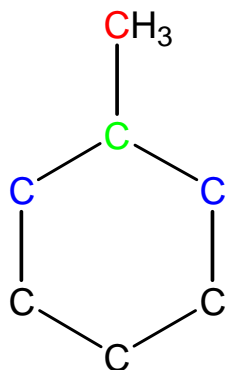
^{13}C spektrum bez dekaplinku



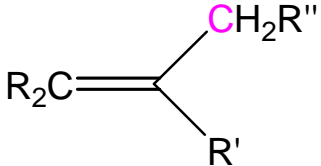
^{13}C spektrum s širokopásmovým dekaplinkem



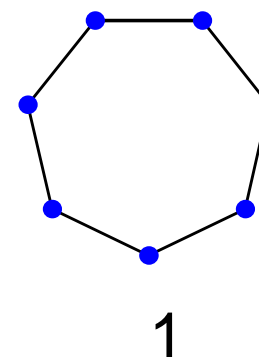
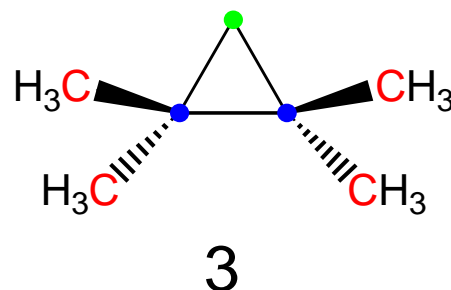
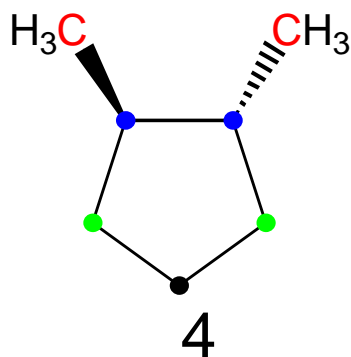
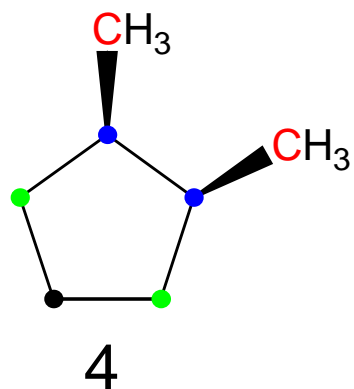
^{13}C spektrum s širokopásmovým dekaplinkem



Typické posuny ^{13}C v organických molekulách

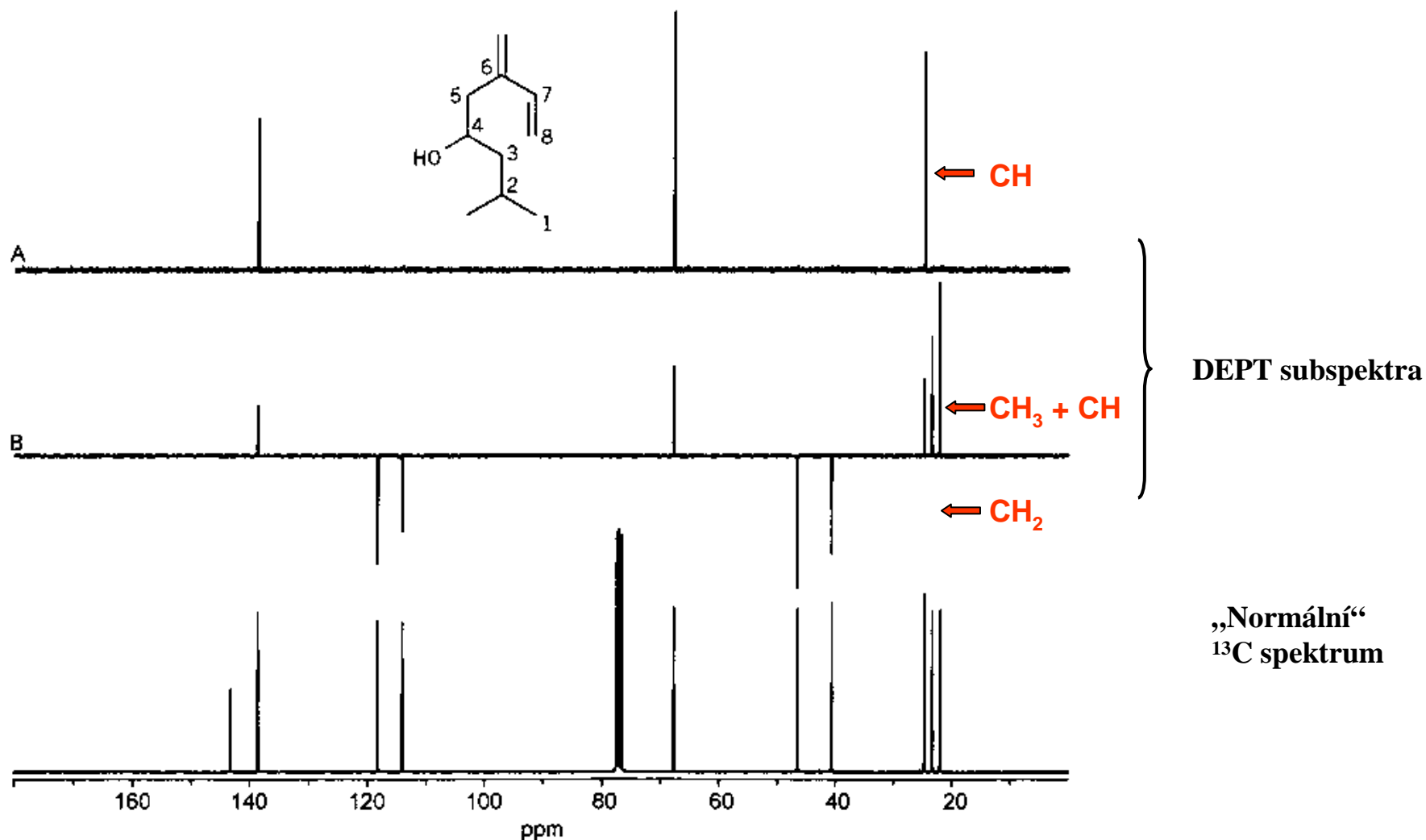
Typ uhlíku	δ [ppm]	Typ uhlíku	δ [ppm]
RCH_3	5 – 20	RCH_2Br	20 – 40
$\text{RCH}_2\text{R}'$	20 – 30	RCH_2OH nebo $\text{RCH}_2\text{OR}'$	50 – 90
R_3CH	30 – 50	RCOOH	170 – 180
R_4C	30 – 45	$\begin{array}{c} \text{RCH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{RCR}' \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	190 – 210
	20 – 40	$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$, aromáty	100 – 160
RCH_2Cl	25 – 50	$\text{RC}\equiv\text{CR}'$	65 – 95

Počet ^{13}C NMR píků v některých C_7H_{14} izomerech

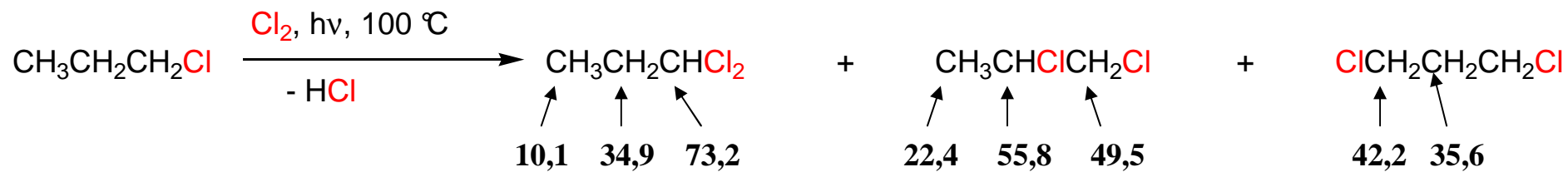


Editace spekter pomocí techniky DEPT (Distorsionless Enhanced Polarization Transfer)

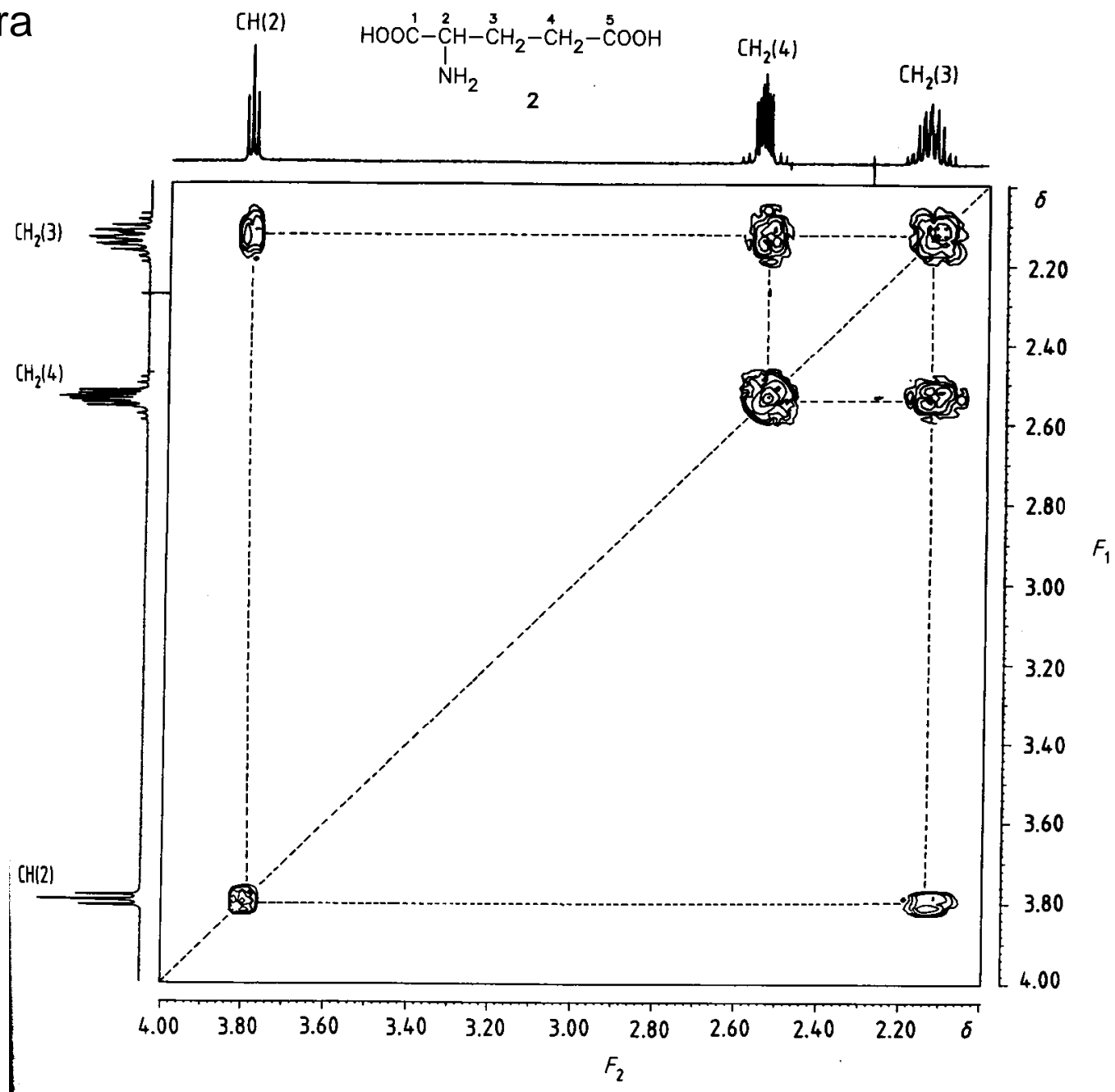
Měří se celkem tři různá subspektra, při kterých se magnetizace jader (polarizace) přenáší z citlivějšího jádra ^1H na méně citlivé jádro ^{13}C . Výsledek se obvykle algebraicky upraví jako lineární kombinace subspekter a vynese v několika stopách, která vykazují píky podle počtu na ně vázaných protonů (proto editace).



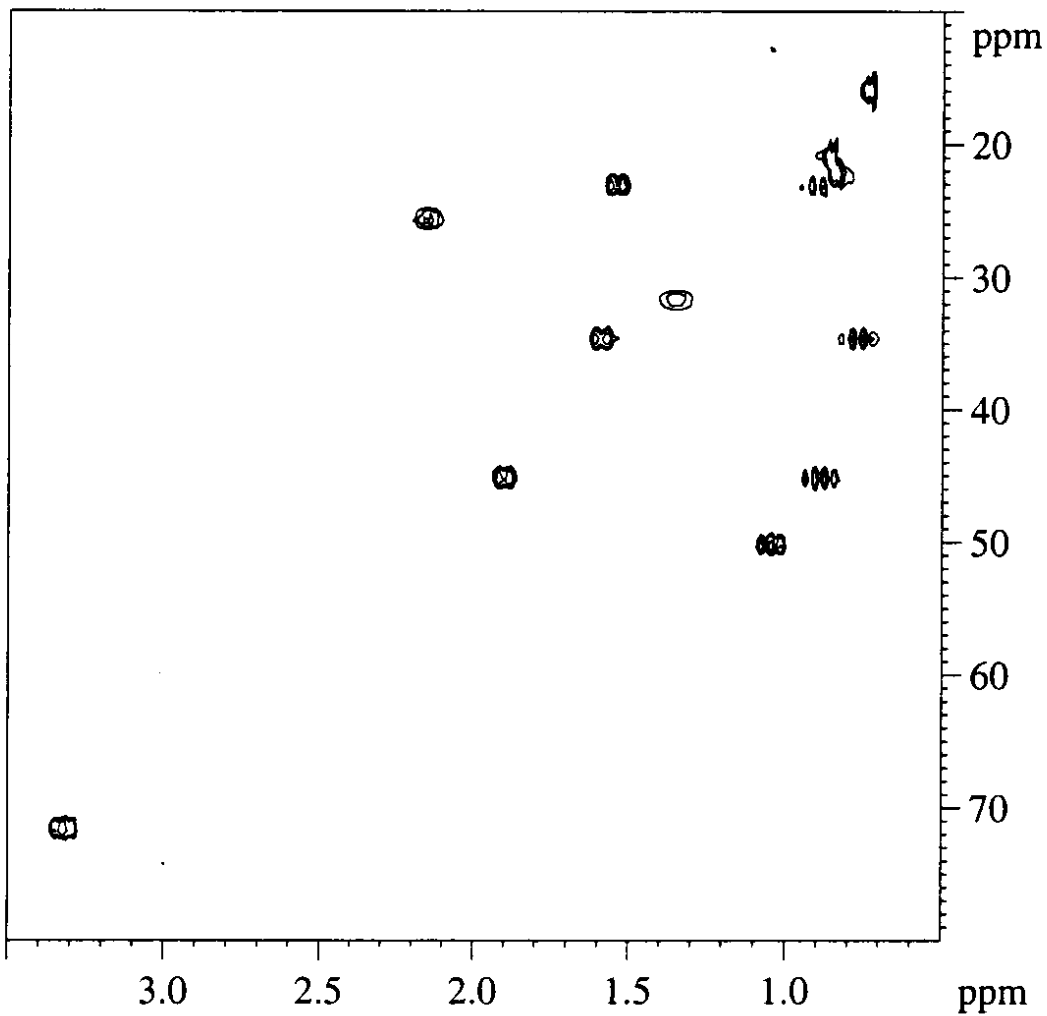
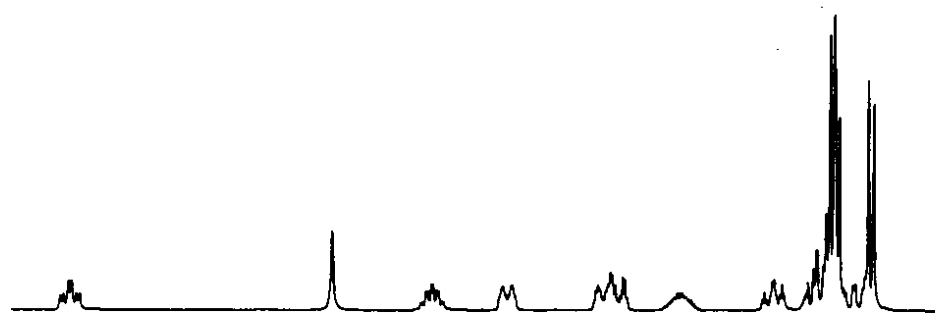
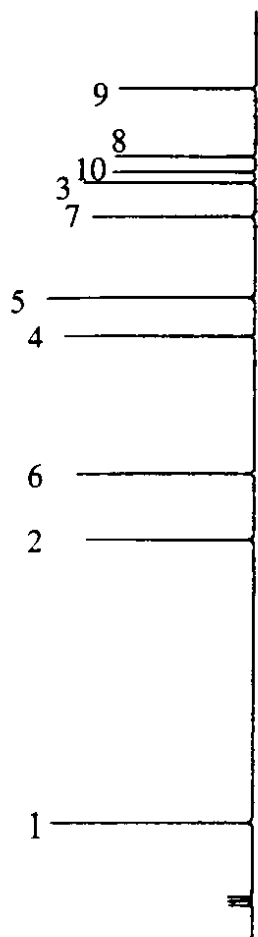
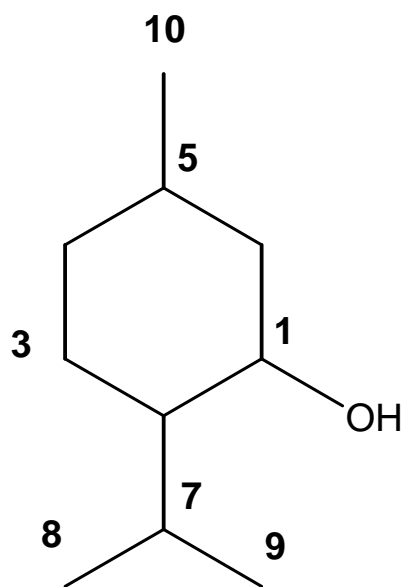
Řešení příkladu chlorace propanu pomocí ^{13}C spekter



$^1\text{H} - ^1\text{H}$ COSY spektra

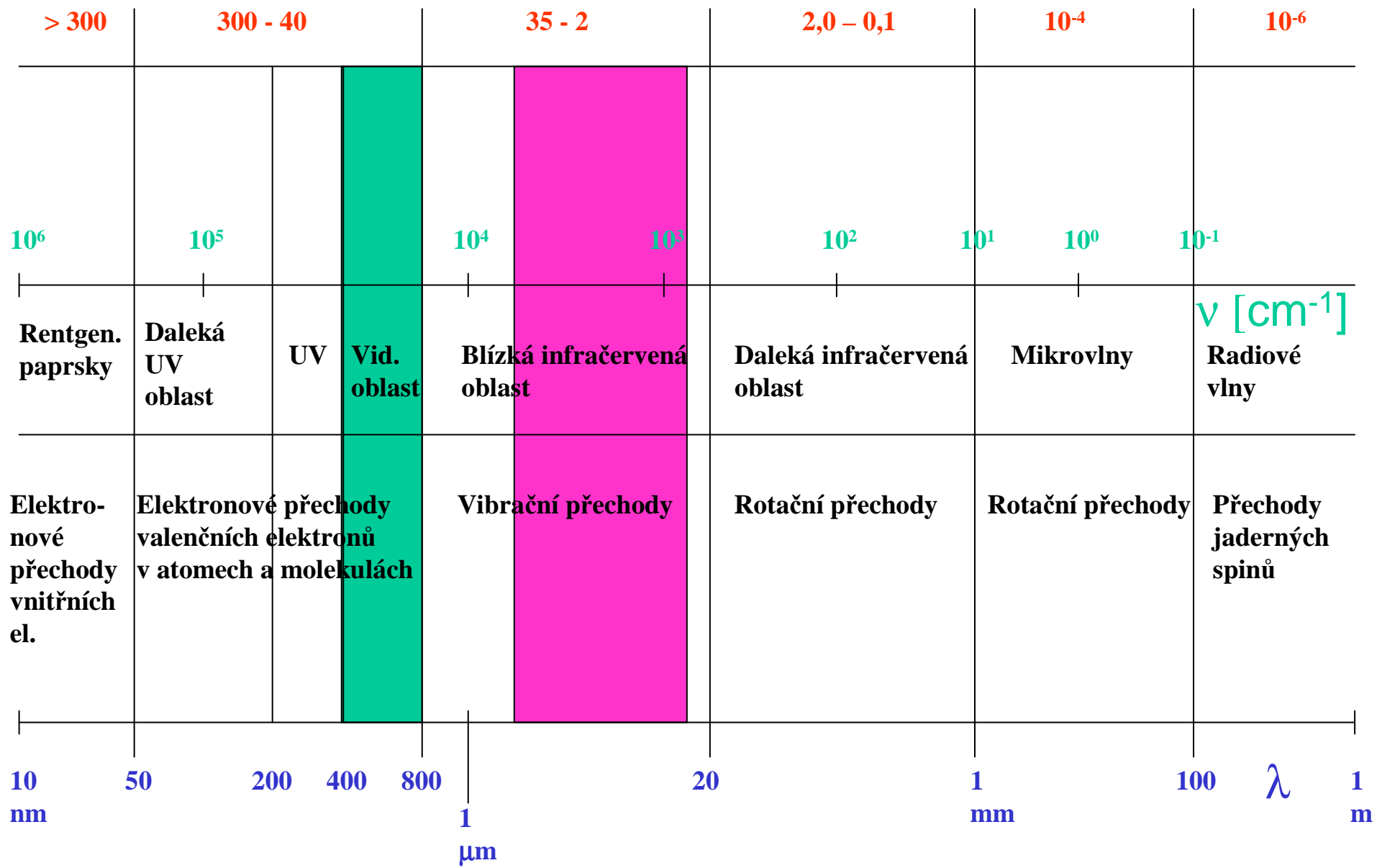


$^1\text{H} - ^{13}\text{C}$ HETCOR
spektra

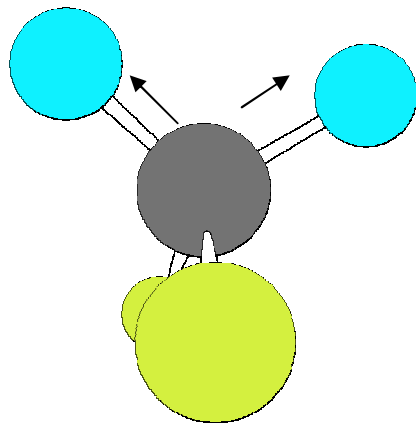


Infračervená spektroskopie

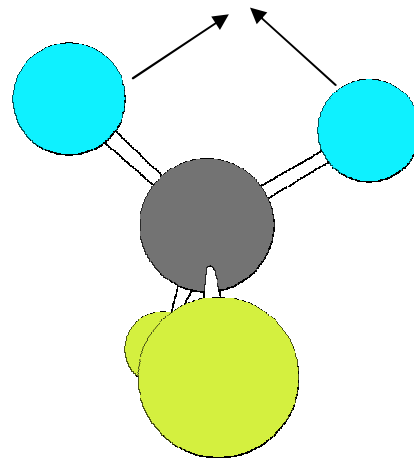
ΔE [kcal/mol]



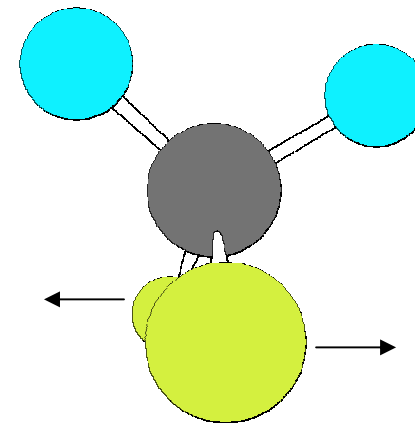
Příklady
vibračních
modů:



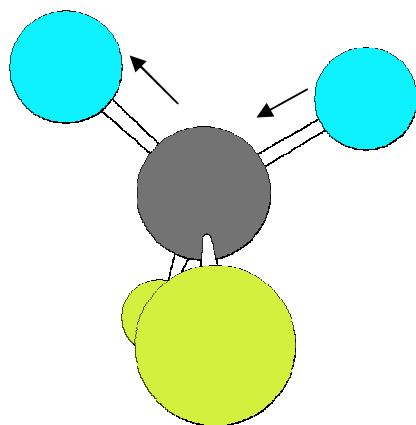
**Symetrická valenční
vibrace**



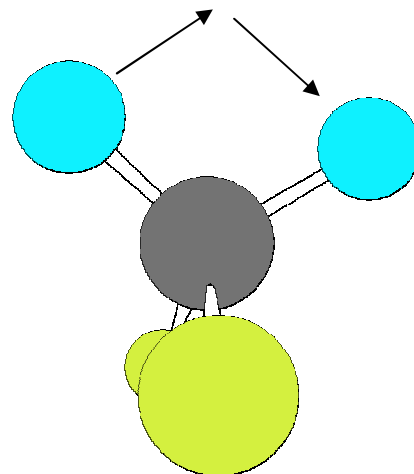
**Symetrická deformační
vibrace v rovině**



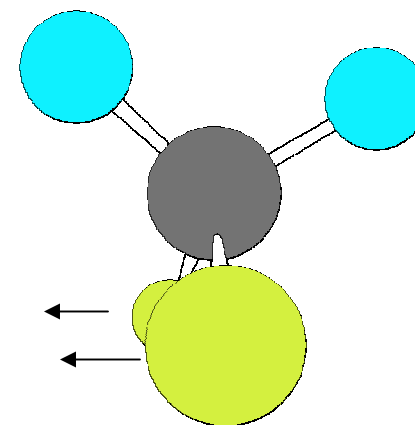
**Symetrická deformační
vibrace mimo rovinu**



**Asymetrická valenční
vibrace**



**Asymetrická deformační
vibrace v rovině**



**Asymetrická deformační
vibrace mimo rovinu**

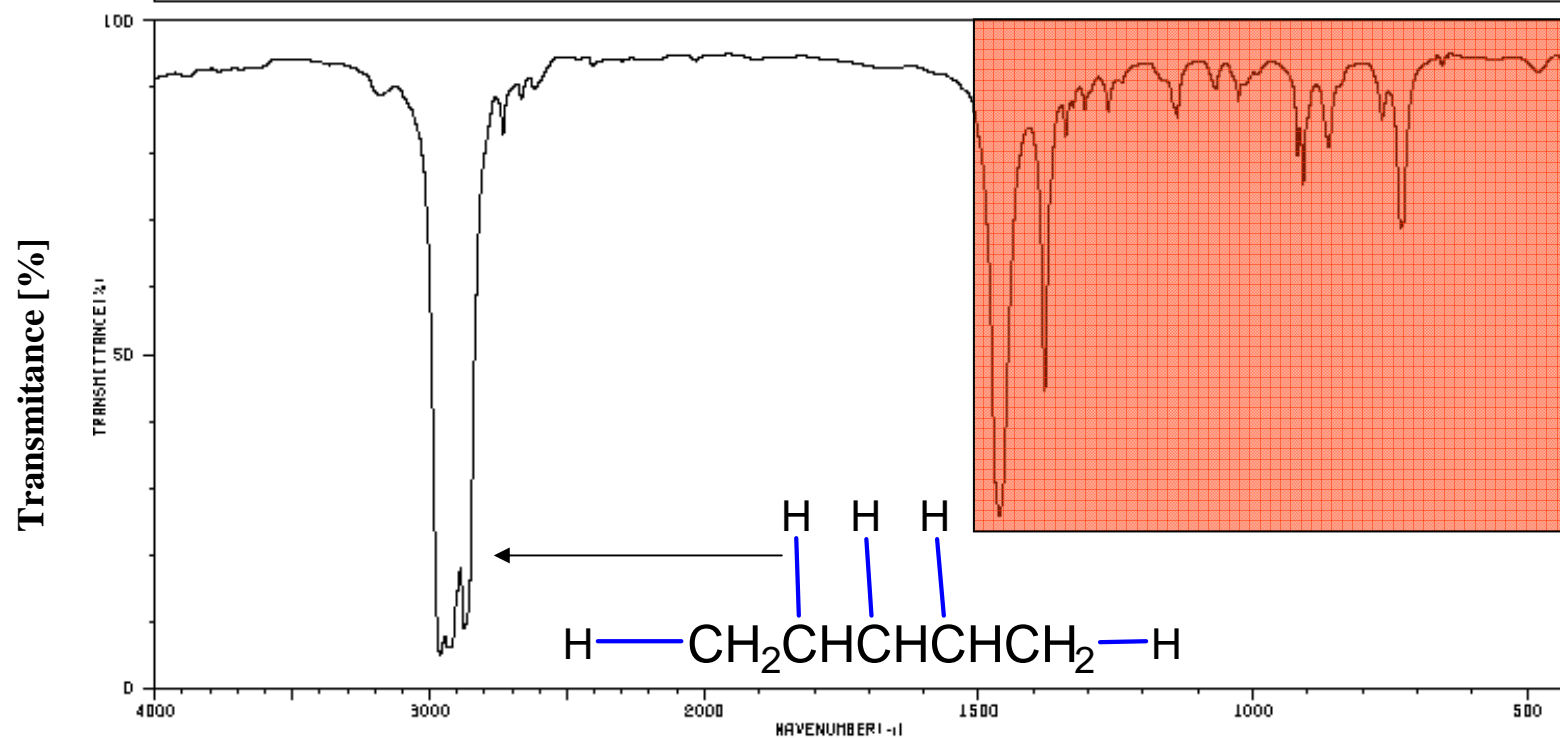
Infračervená spektroskopie je především vhodná k

- a) identifikaci přítomnosti mnoha funkčních skupin, protože ty vykazují charakteristické absorpce
- b) identifikaci molekuly jako celku, protože IR spektrum každé látky je jiné a reprodukovatelné.

FT IR spektrometr



HIT-NO=1929	SCORE= ()	SDBS-NO=2475	IR-NIDA-68185 : LIQUID FILM
PENTANE			
C ₅ H ₁₂			

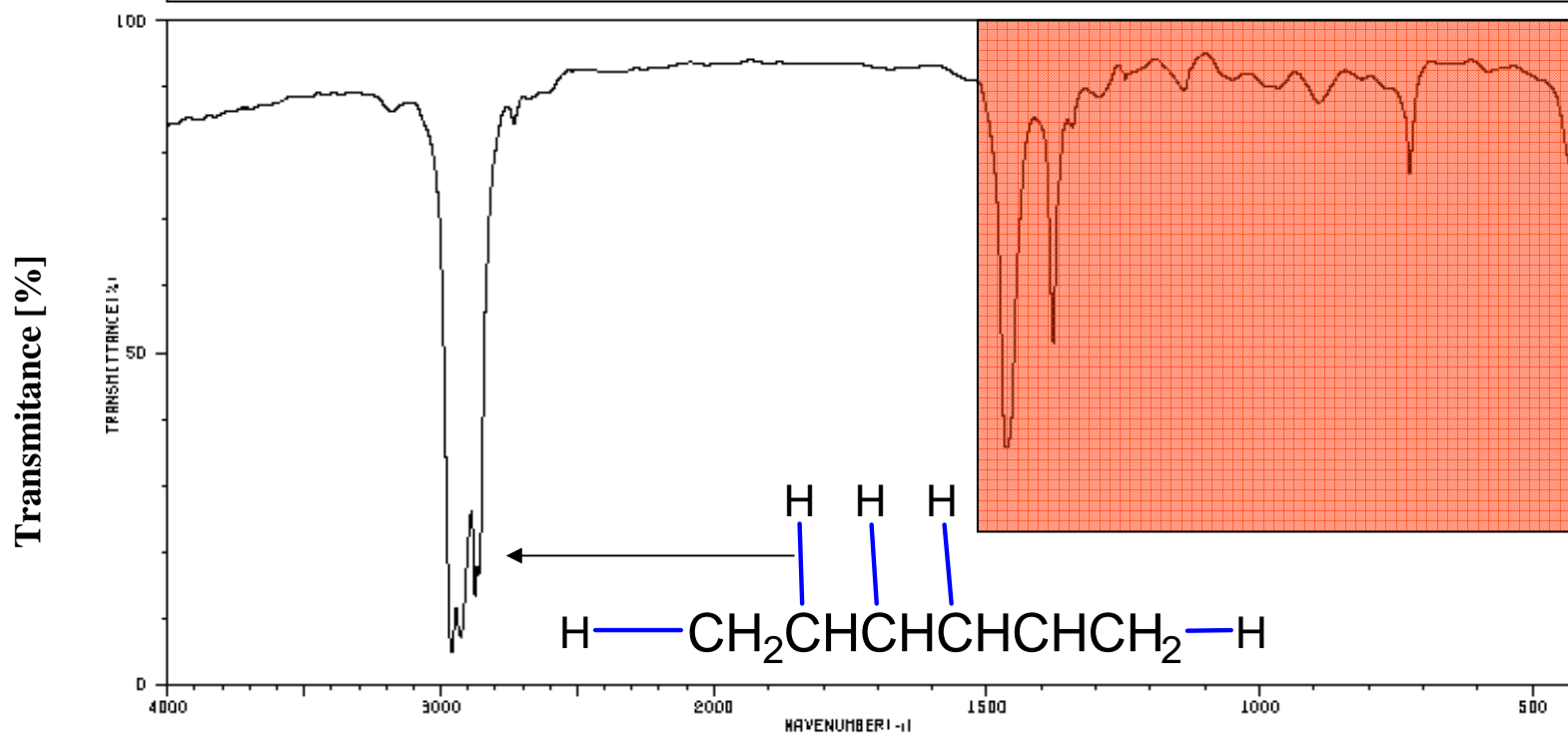


3182	86	2619	86	1138	81	732	66
3172	86	1462	24	1068	86		
2961	4	1380	45	1027	84		
2928	6	1342	79	919	77		
2875	8	1307	84	908	72		
2733	79	1264	84	862	79		
2666	84	1144	84	766	81		

Vlnočet

Pro identifikaci látky je důležitá oblast pod 1500 cm⁻¹, zvaná oblast otisku palce („fingerprint region“)

HIT-NO=1737	SCORE= ()	SDBS-NO=2118	IR-NIDA-14110 : LIQUID FILM
HEXANE			
C ₆ H ₁₄			

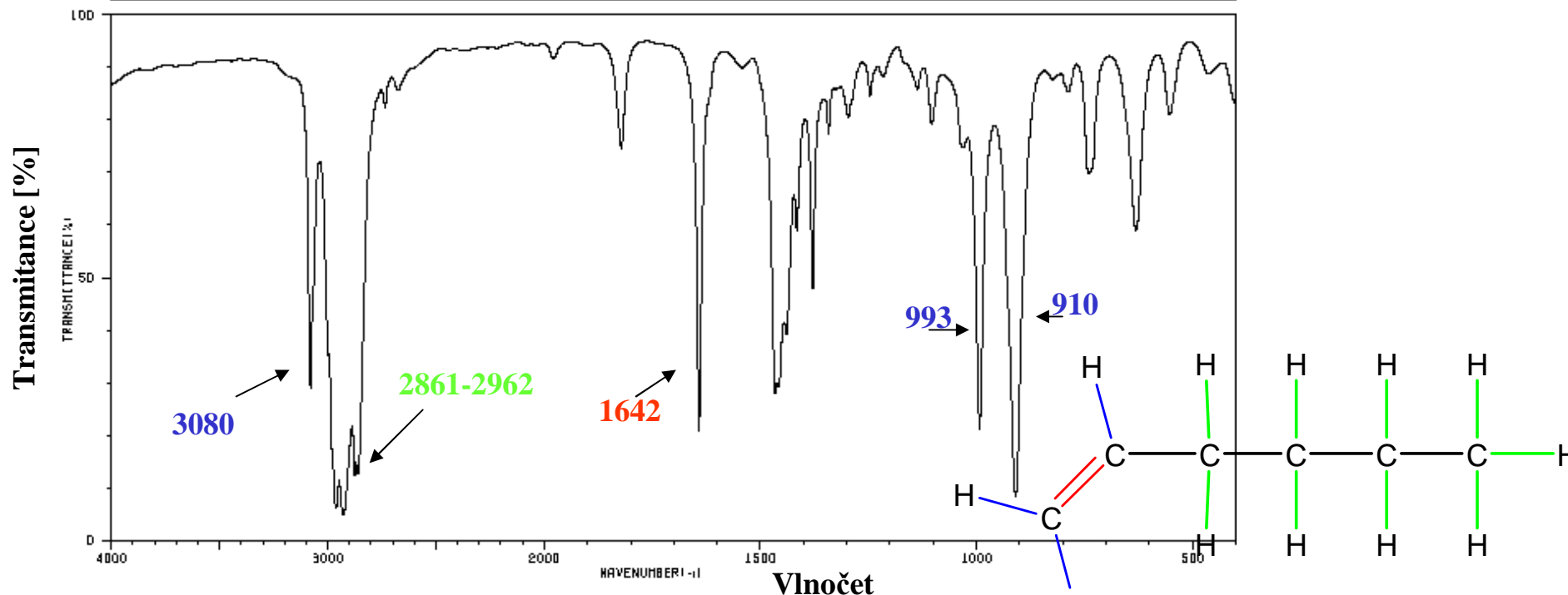


3187	84	1466	84	726	74
3176	84	1379	49		
2959	4	1300	84		
2928	7	1294	84		
2875	13	1138	86		
2862	15	891	84		
2734	81	884	84		

Vlnočet

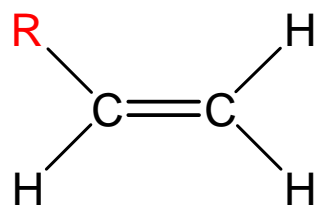
--

HIT-NO=925	SCORE= ()	SDBS-NO=275	IR-NIDA-05745 : LIQUID FILM
1-HEXENE			
C ₆ H ₁₂			

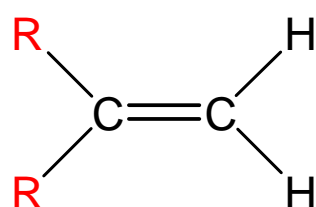


3080	27	2863	84	1416	67	1103	77	631	67
2962	5	1821	72	1379	46	1031	72	554	77
2929	4	1642	20	1343	74	993	20	462	66
2876	12	1542	86	1297	77	910	7		
2861	12	1467	26	1247	81	824	84		
2735	79	1459	28	1216	84	787	81		
2676	81	1439	37	1137	81	741	66		

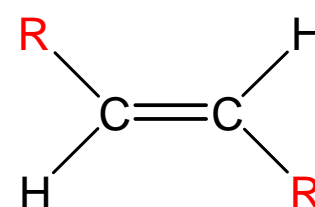
H₂C=CH-(CH₂)₃-CH₃



915 a 995 cm⁻¹

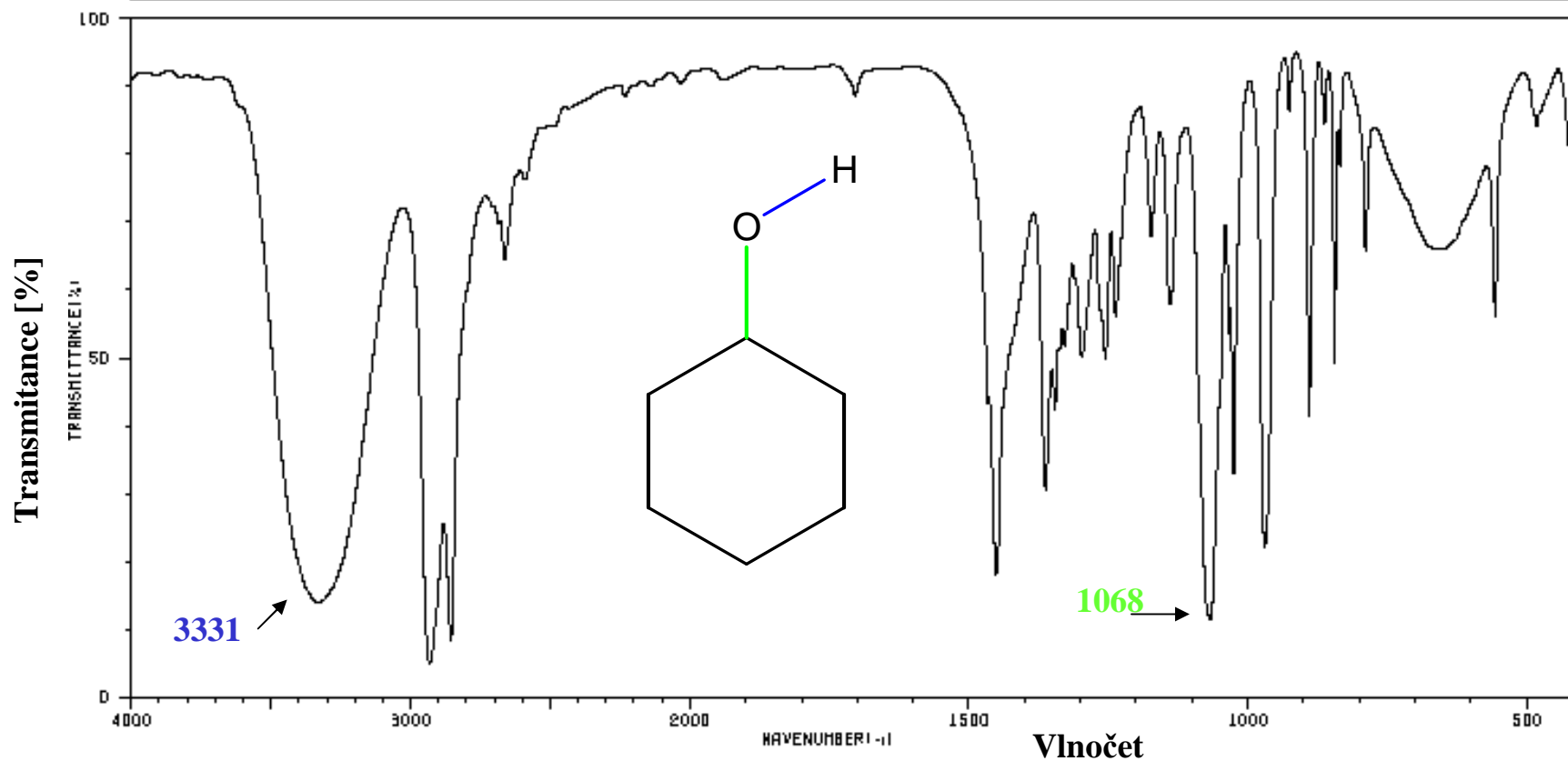


890 cm⁻¹



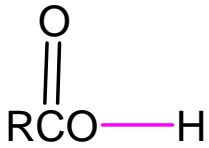
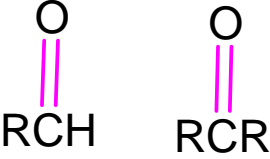
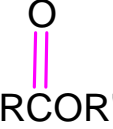
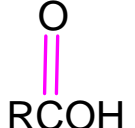
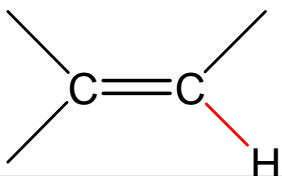
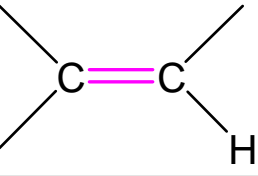
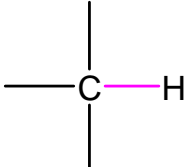
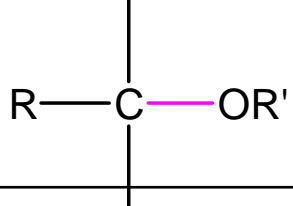
970 cm⁻¹

HIT-NO=1077	SCORE= ()	SDBS-NO=581	IR-NIDA-09018 : LIQUID FILM
CYCLOHEXANOL			
C ₆ H ₁₂ O			

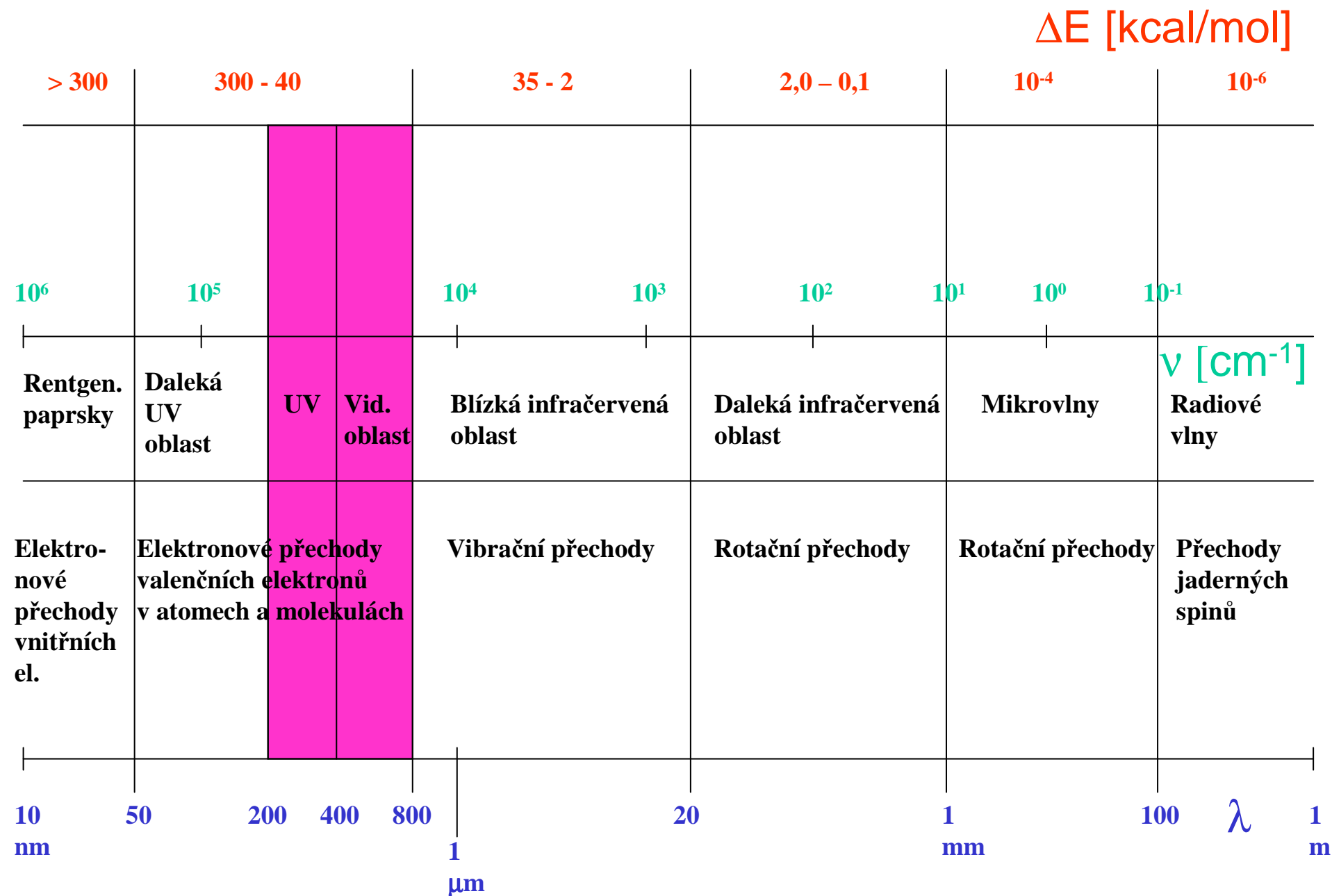


3331	13	1704	86	1266	47	970	21	657	64
2932	4	1467	42	1238	53	926	84	557	53
2855	8	1452	17	1174	86	890	39	482	61
2686	68	1363	29	1140	66	863	81		
2666	62	1346	41	1068	11	845	47		
2588	74	1329	50	1034	52	835	74		
2233	84	1298	49	1025	32	789	64		

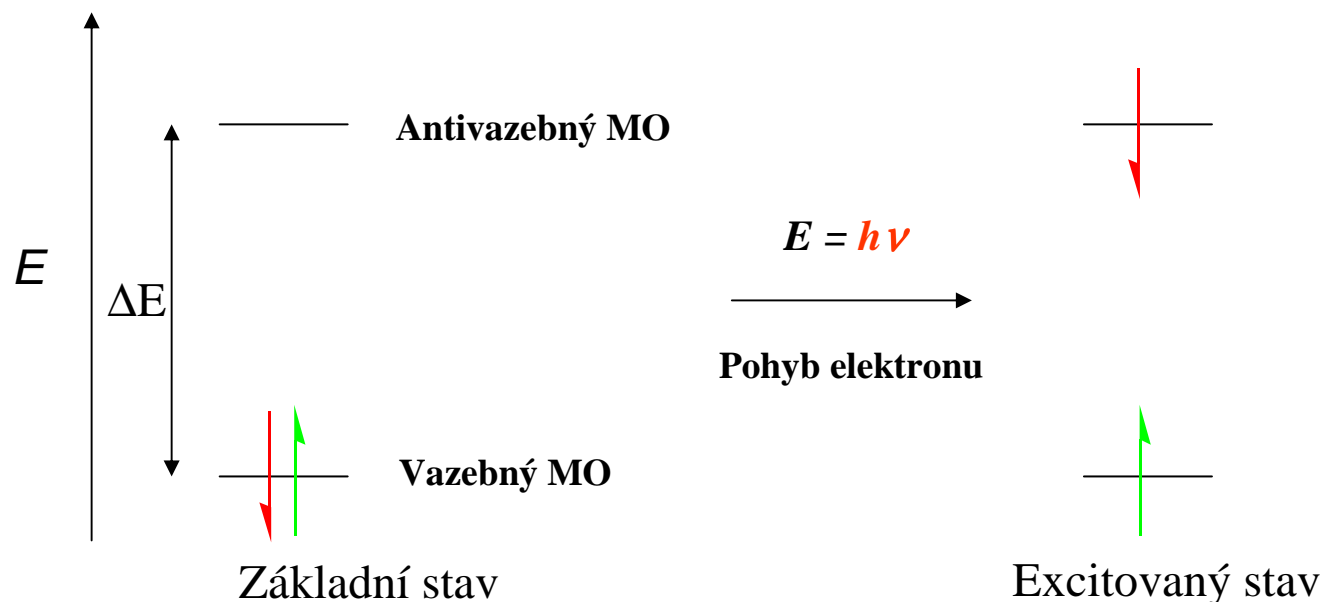
Charakteristické rozsahy infračervených valenčních vlnočtů organických molekul

Vazba nebo funkční skupina	ν [cm^{-1}]	Vazba nebo funkční skupina	ν [cm^{-1}]
RO-H	3200-3650	RC \equiv N	2220-2260
	2500-3300		1690-1750
R ₂ N-H	3250-3500		1735-1750
RC \equiv C-H	3260-3330		1710-1760
	3050-3150		1620-1680
	2840-3000		1000-1260
RC \equiv C-H	2100-2260		

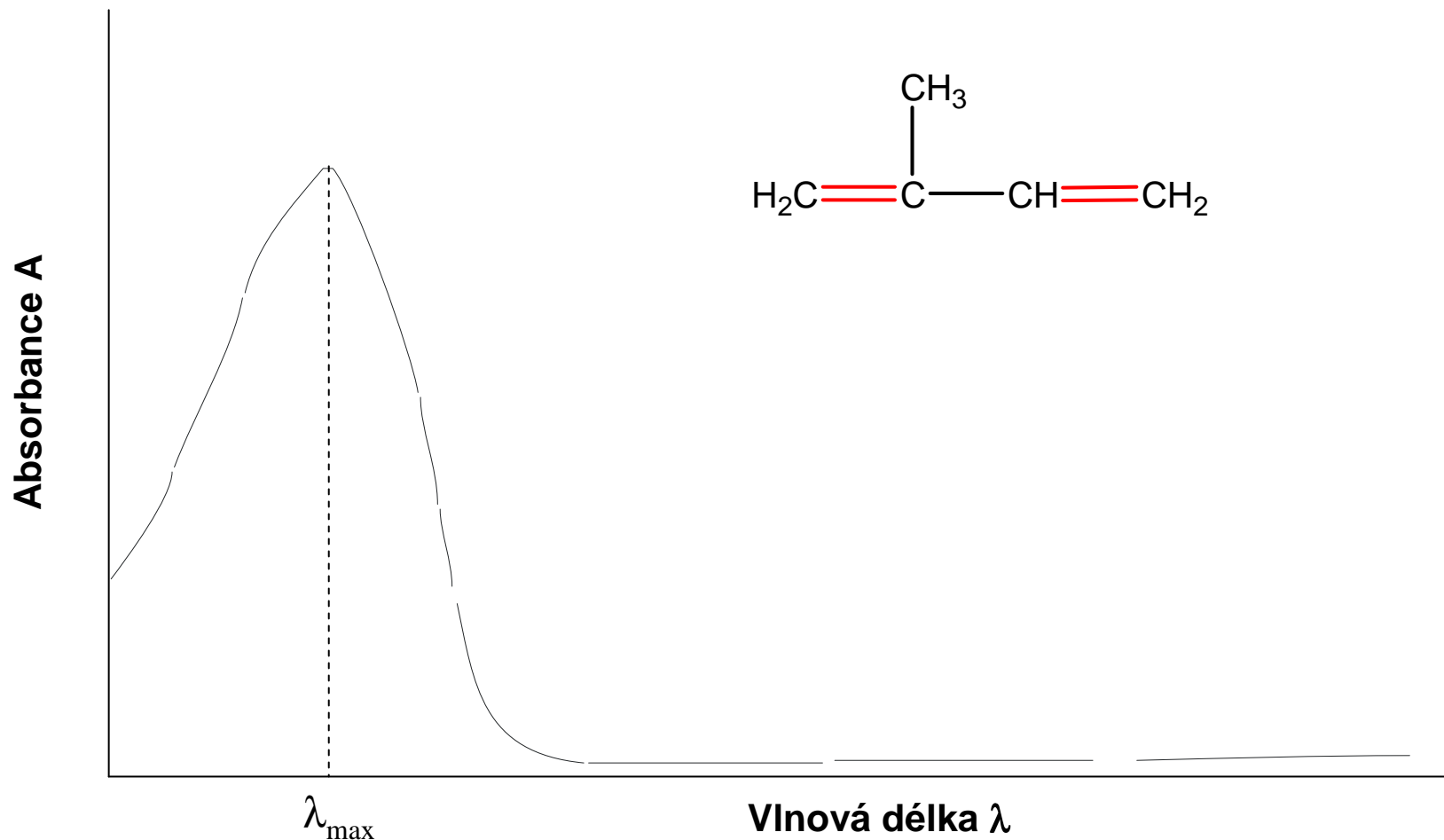
Elektronová spektra: ultrafialová a viditelná spektroskopie



Absorpce viditelného nebo ultrafialového světla způsobuje excitace elektronů ze základního do excitovaného stavu.



Vazby σ v organických sloučeninách mají příliš velký energetický rozdíl mezi vazebnými a antivazebnými orbitaly (odpovídající vlnové délce < 200 nm). Proto našla technika UV-VIS spektroskopie největší uplatnění při studiu sloučenin se systémy π vazeb, kde se uplatňují $\pi \rightarrow \pi^*$ a $n \rightarrow \pi^*$ přechody. Protože počet molekulových orbitalů odpovídá počtu původních p orbitalů, vzrůstá u rozsáhlejších konjugovaných π systémů prudce počet možných absorpcí a s tím i složitost spekter.



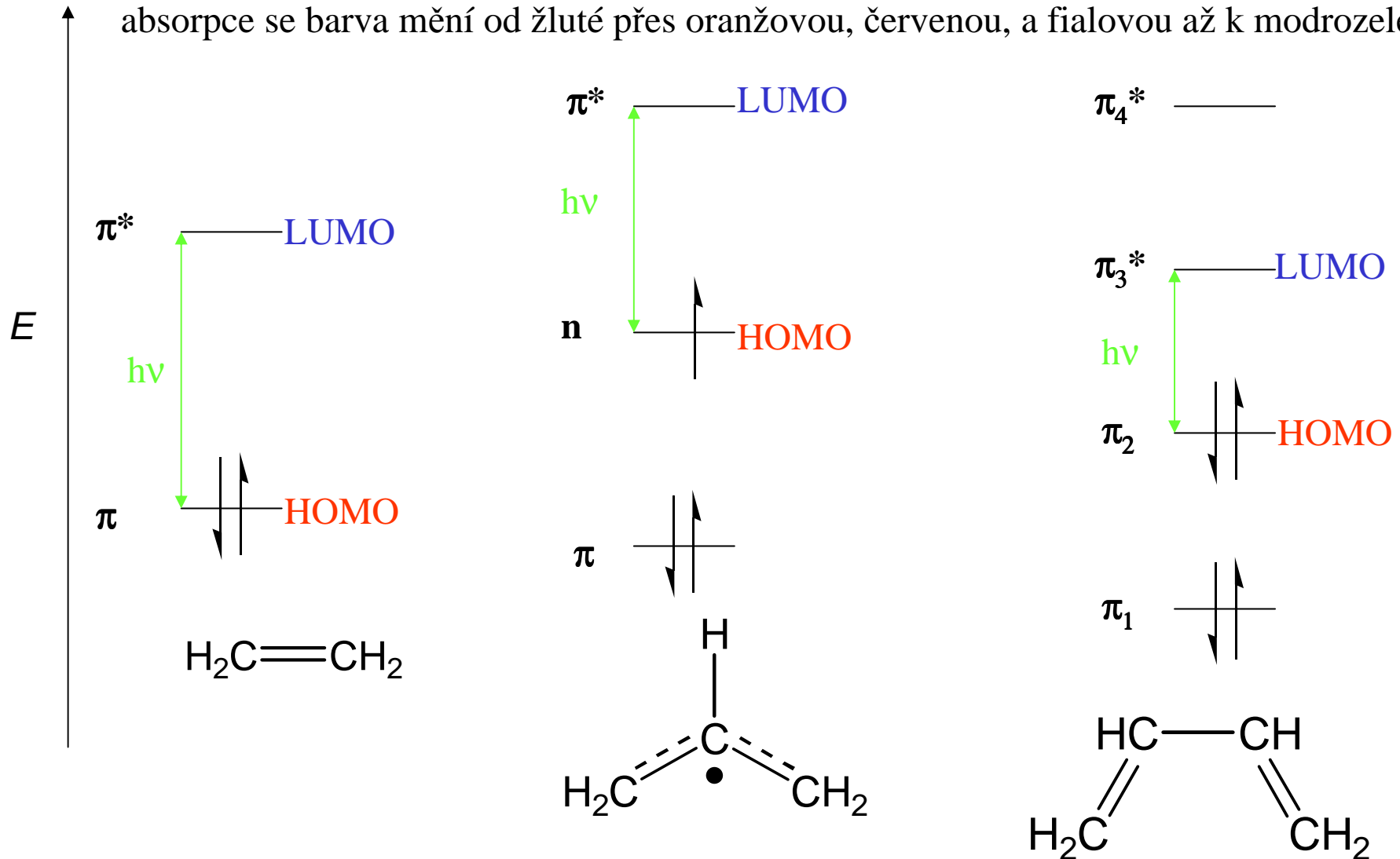
Pozice píku ve spektru se uvádí jako vlnová délka maxima absorpce λ_{max} .

V tabulkách uváděnou hodnotou, která charakterizuje absorpci dané sloučeniny, je molární extinkční koeficient neboli molární absorptivita ϵ . Získá se vydělením absorbance A (měřené výšky píku) molární koncentrací vzorku C za předpokladu standardní délky měřicí cely 1 cm.

$$\epsilon = \frac{A}{C}$$

Elektronová spektra vypovídají o stupni delokalizace

Při absorpci nad 400 nm se sloučeniny stávají barevnými, se zvyšující se vlnovou délkou absorpce se barva mění od žluté přes oranžovou, červenou, a fialovou až k modrozelené.

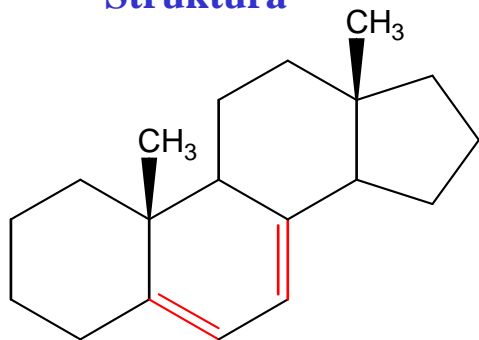


HOMO = Nejvyšší obsazený molekulový orbital (Highest Occupied MO)

LUMO = Nejnižší neobsazený molekulový orbital (Lowest Unoccupied MO)

Struktura	Název	λ_{\max} [nm]	ϵ
	Ethen	171	15 500
	Penta-1,4-dien	178	-
	Buta-1,3-dien	217	21 000
	2-Methylbuta-1,3-dien	222,5	10 800
	<i>trans</i>-Hexa-1,3,5-trien	268	36 300
	<i>Trans,trans</i>-Okta-1,3,5,7-tetraen	330	-
	2,5-Dimethylhexa-2,4-dien	241,5	13 100
	Cyklopenta-1,3-dien	239	4 200
	Cyklohexa-1,3-dien	259	10 000

Struktura



Název

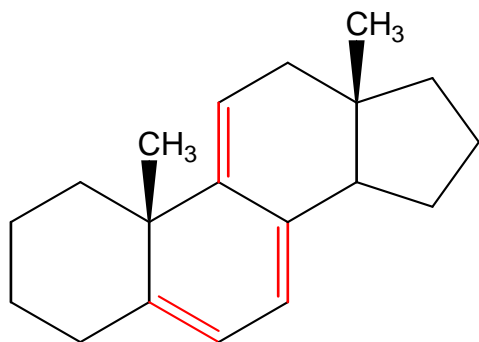
Steroidní dien

λ_{\max} [nm]

282

ϵ

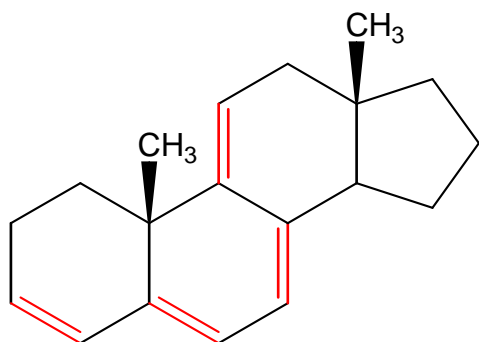
-



Steroidní trien

324

-

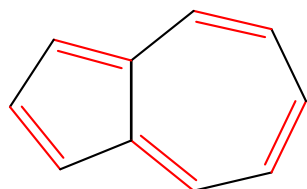


Steroidní tetraen

355

-

Struktura viz dříve



β -Karoten

497 (oranžový)

133 000

**Azulen (cyklický
konjugovaný uhlovodík)**

696 (modrofialový)

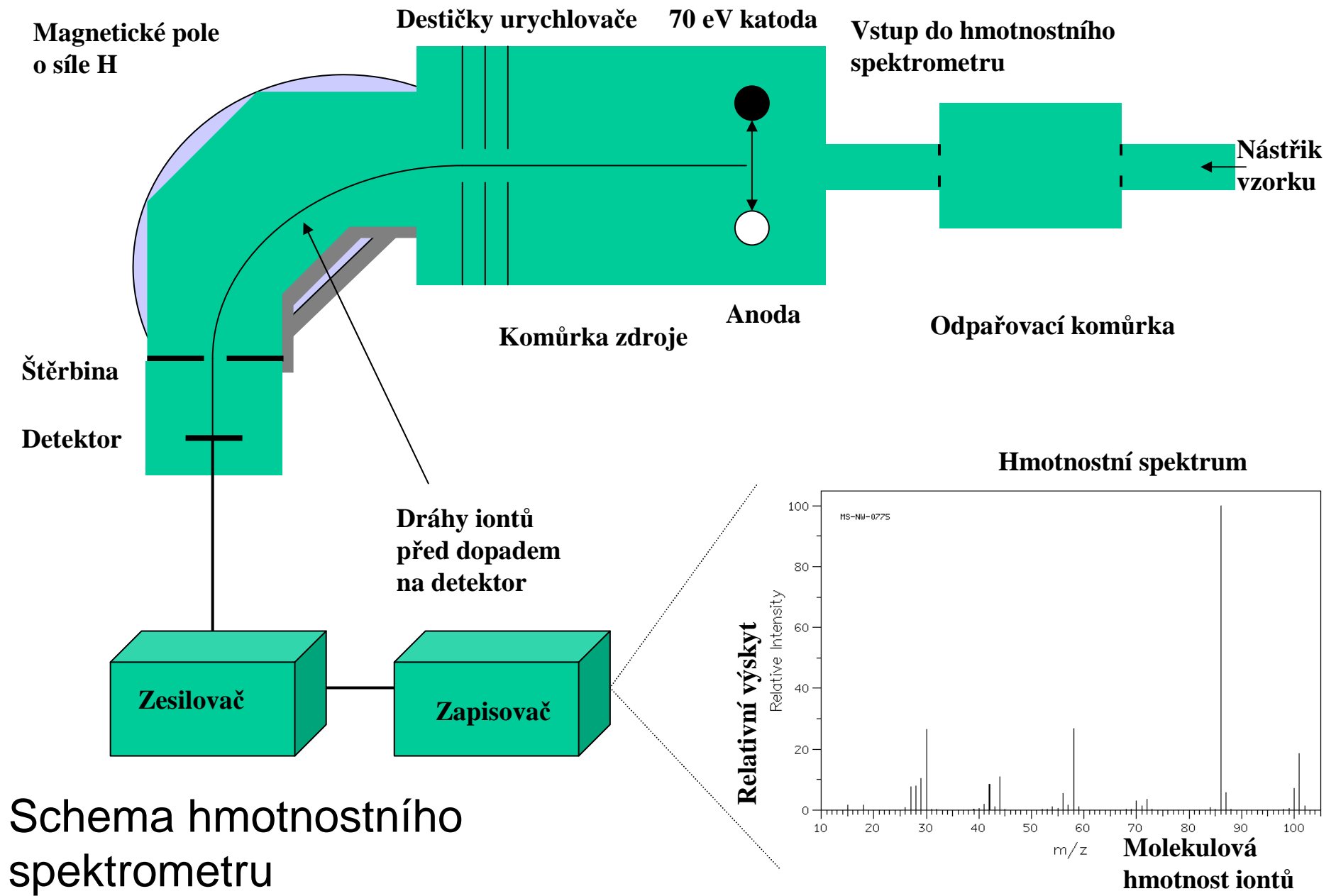
150

Úvod do hmotnostní spektrometrie

Elementární analýza nám poskytuje empirický vzorec dané látky určující vzájemný poměr přítomných prvků. K získání molekulového vzorce však potřebujeme doplňkovou informaci o molekulové hmotnosti, kterou dnes v organické chemii nejčastěji získáme s pomocí instrumentální techniky zvané hmotnostní spektrometrie.

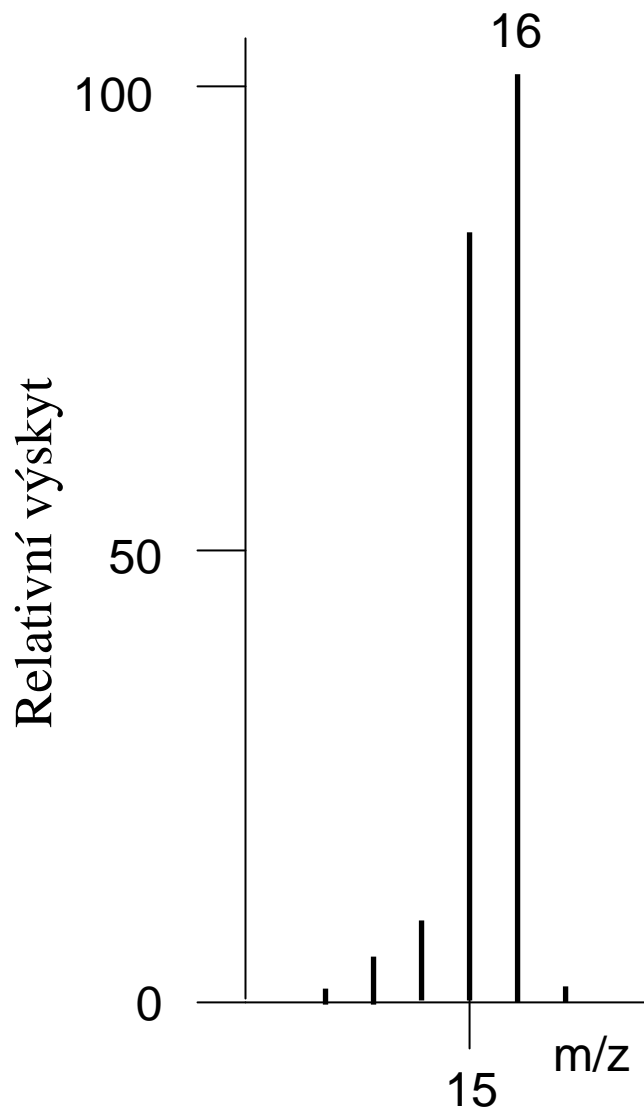
Hmotnostní spektrometrie není spektroskopická technika, protože při ní nejde o absorpci záření. Molekuly látky vypařené ve vysokém vakuu jsou ozařovány proudem elektronů o vysoké energii (obvykle 70 eV, což odpovídá 1 600 kcal/mol). Přitom dojde u části molekul k vyražení elektronu z molekuly za vzniku radikálkationtu s molekulovou vahou původní molekuly, kterému se říká molekulární ion. Tento ion, společně s dalšími vznikajícími ionty (viz dále) je nejprve urychlen elektrickým polem a pak v magnetickém poli jsou ionty roztrženy podle své hmotnosti, přesněji podle poměru hmotnosti k náboji (naprostá většina iontů jsou monokationty), a zaznamenány.





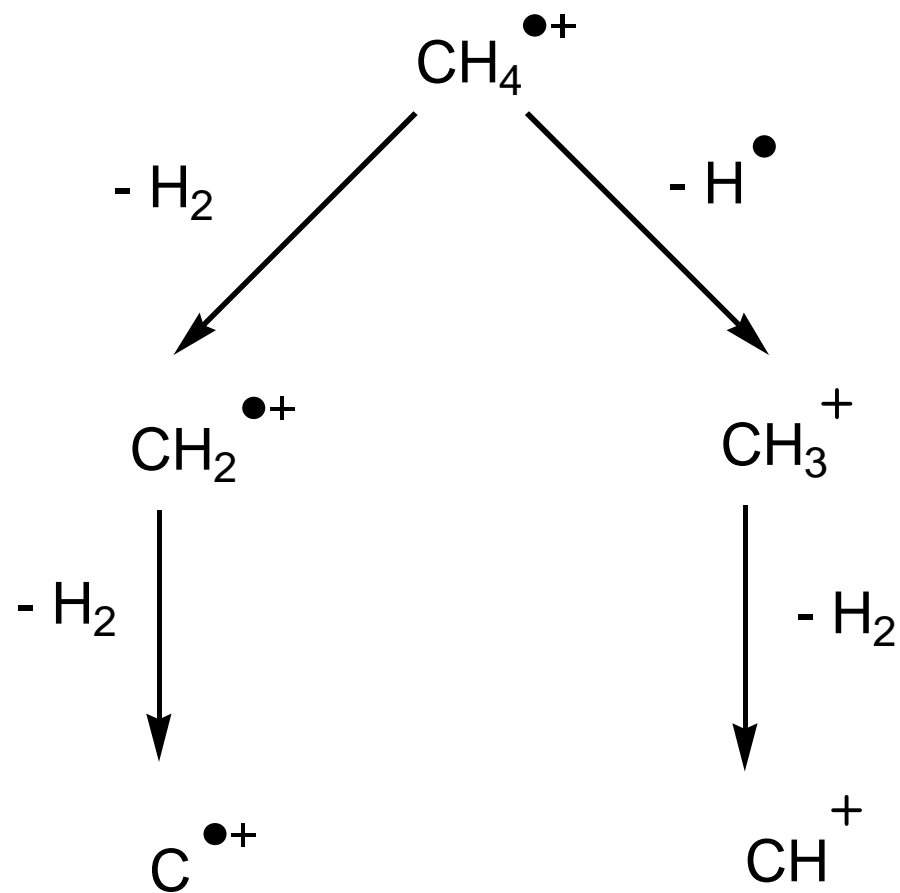
Schema hmotnostního spektrometru

Vzniklému záznamu relativní intenzity výskytu iontů na poměru jejich hmotnosti a náboje (m/z) se říká hmotnostní spektrum a znázorňuje se graficky nebo v tabulkové formě.

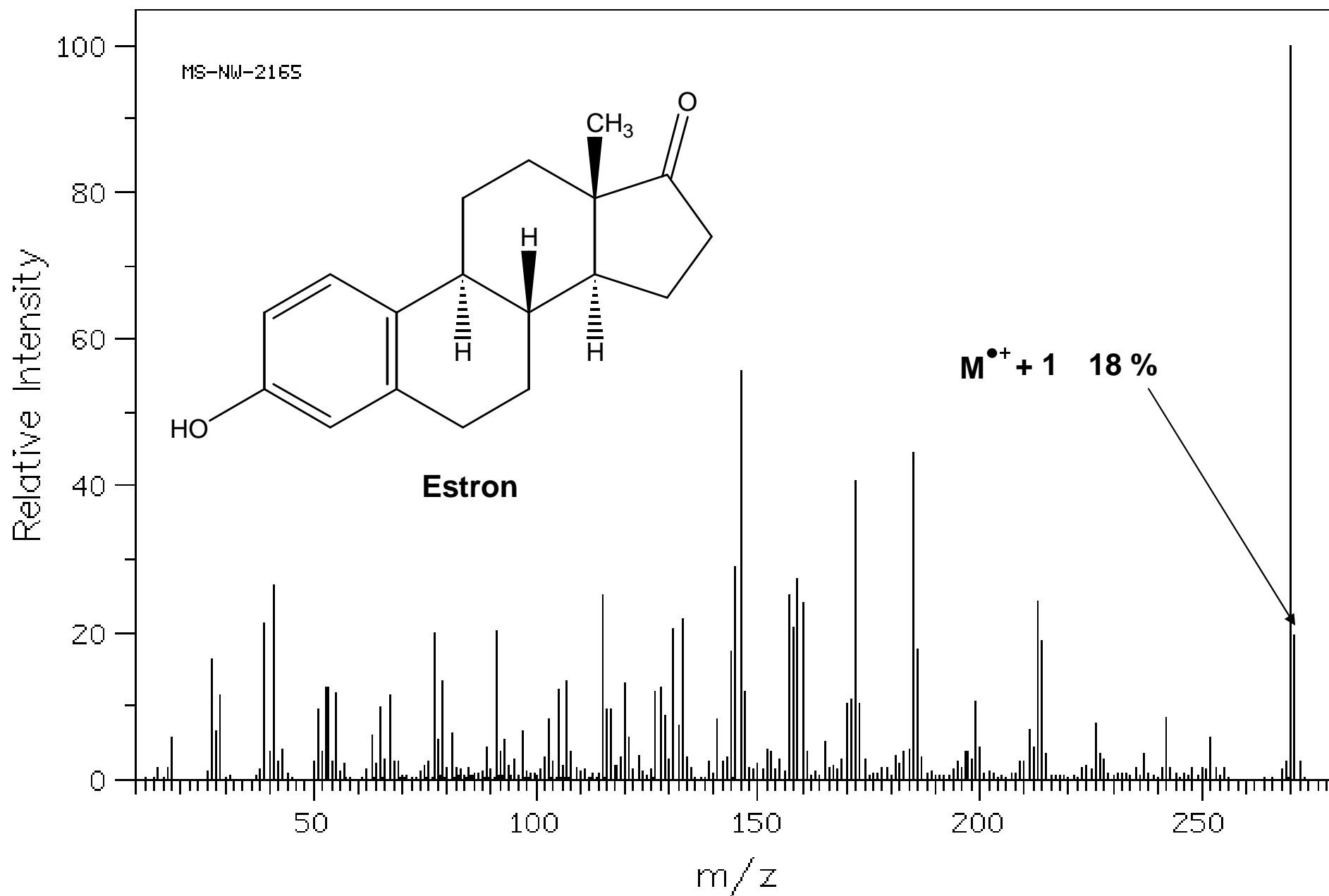


m/z	Relativní výskyt [%]	Molekulární nebo fragmentový ion
17	1,1	$(M + 1)^{\bullet+}$
16	100	$M^{\bullet+}$
15	85,0	$(M - 1)^+$
14	9,2	$(M - 2)^{\bullet+}$
13	3,9	$(M - 3)^+$
12	1,0	$(M - 4)^{\bullet+}$

Molekulární ionty jsou vysokoenergetické částice a proto podléhají rychlému štěpení (fragmentaci), při kterém vznikají jak další radikalkationty tak ionty, a také neutrální molekuly.



Ve hmotnostních spektrech se projevuje přítomnost izotopů jednotlivých prvků.



Vysokorozlišovací hmotnostní spektrometrie

Máme-li čtyři látky s molekulovými vzorci C_7H_{14} , $C_6H_{10}O$, $C_5H_6O_2$ a $C_5H_{10}N_2$, mají při zaokrouhlení na celá čísla stejnou molekulovou hmotnost 98. Protože se však chemické prvky skládají v přirozeném zastoupení z různých izotopů, dává výpočet přesné molekulové hmotnosti pro tyto látky trochu různé výsledky m/z :

C_7H_{14}
98,1096

$C_6H_{10}O$
98,0732

$C_5H_6O_2$
98,0368

$C_5H_{10}N_2$
98,0845

Běžný hmotnostní spektrometr mezi těmito látkami nerozliší, ale moderní vysokorozlišovací hmotnostní spektrometry rozliší mezi hmotnostmi lišícími se o několik tisíců hmotnostní jednotky. Tyto přístroje obvykle využívají počítačového programu, který rovnou ze změřené přesné hmotnosti vypočítá molekulární vzorec daného neznámého iontu.